Energieelastizität von Polystyrol beim Dehnen oberhalb der Glastemperatur

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Jürgen Stölting
aus Bochum

Marburg/Lahn 1968

E. Symon Offset-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 3

Energieelastizität von Polystyrol beim Dehnen oberhalb der Glastemperatur

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Jürgen Stölting
aus Bochum

Marburg/Lahn 1968

Gedruckt mit Unterstützung
des
Marburger Universitätsbundes

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 22.6.1968
Tag der mündlichen Prüfung am 6.7.1968
Berichterstatter: Prof.Dr.F.H.Müller
Mitberichterstatter: Prof.Dr.H.Kuhn

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1965 bis 1968 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof.Dr.F.H.Müller, möchte ich für die Überlassung des Themas, für die verständnisvolle Förderung der Arbeit sowie für viele Anregungen herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, durch deren Unterstützung diese Arbeit ermöglicht wurde, danke ich für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Der Firma Norddeutsche Seekabelwerke AG, Nordenham, sei für die Überlassung des Probenmaterials verbindlichst gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Allgemeine Vorbemerkungen 1
1.2 Problemstellung 3

2 Vorüberlegungen 6

2.1 Zusammenhang zwischen Innerer Energie und Lösungswärme 6
2.2 Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie 12
2.3 Aufteilung der Energiedifferenz in Arbeit und Wärme 16

3 Experimentelles 19

3.1 Herstellung der Proben 19
3.2 Verstrecken 20
3.21 Meßverfahren 20
3.22 Ergebnisse 21
3.3 Dichtebestimmung 23
3.4 Lösungskalorimetrie 24
3.41 Beschreibung des Kalorimeters 24
3.42 Messungen und Ergebnisse 28
3.5 Bestimmung der Doppelbrechung 32
3.6 Ermittlung der Glastemperaturen 34
3.61 Meßverfahren 34
3.62 Ergebnisse 36

4 Diskussion der Ergebnisse 38

4.1 Physikalisches Netzwerk und Anisotropie 38
4.2 Überlegungen zum Elastizitätsmodul 43

4.3 Elastizitätsmodul und Verstreckarbeit 47
4.4 Reversibel gespeicherte Verstreckarbeit 56
4.5 Berechnung des gauche-Anteils 60
4.6 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Differenzen der Inneren Energien 67
4.7 Verhältnis von energieelastischer Wärme zu energieelastischer Arbeit 73
4.8 Enthalpie und Glastemperatur 77

5 Zusammenfassung 84

6 Literaturverzeichnis 87

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Polymere, deren Kettenmoleküle untereinander chemisch vernetzt sind, verhalten sich in einem bestimmten Temperaturbereich oberhalb der Glastemperatur kautschukelastisch. Kautschuk war ursprünglich nur der Name für das aus der Pflanze Hevea Brasiliensis gewonnene und vorwiegend aus Polyisopren bestehende Naturprodukt, doch wird dieser Begriff üblicherweise zur Kennzeichnung aller polymeren elastischen Substanzen, also auch der synthetischen, verwendet. Von der molekularen Struktur her betrachtet, stellt ein Kautschuk ein chemisches Netzwerk dar, dessen Netzpunkte die zwischenmolekularen Verknüpfungsstellen bilden. Benachbarte gegeneinander bewegliche Kettenbausteine eines zwischen zwei Netzpunkten liegenden Kettenstückes können zueinander mehrere stabile Stellungen einnehmen. Sind alle diese stabilen Stellungen jeweils energetisch gleichwertig, so nennt man den betreffenden Kautschuk isoenergetisch. Bleiben beim isothermen Dehnen eines solchen isoenergetischen Kautschuks die Zahl der Vernetzungen sowie das Probenvolumen konstant und ändert sich dabei nur seine Entropie, nicht aber seine Innere Energie, dann bezeichnet man ihn als idealen Kautschuk.

Im allgemeinen verhält sich ein isoenergetischer Kautschuk beim isothermen Dehnen, wenn die Dehnungstemperatur nur weit genug über der Glastemperatur liegt, annähernd wie ein idealer Kautschuk, d.h. seine Innere Energie ändert sich dabei nicht. Läßt man diesen gedehnten Kautschuk bei der gleichen Temperatur frei schrumpfen, so muß seine Innere Energie auch hierbei konstant bleiben. Dann bleibt aber, wie K i l l i a n, F.H. M ü l l e r und W e i m a n n [1] gezeigt haben, auch die Probentemperatur konstant. Das bedeutet, daß der freie Schrumpfvorgang eines idealen Kautschuks völlig isotherm abläuft.

Legt man die Dehnungstemperatur näher an die Glastemperatur, so verhält sich die Probe nicht mehr ideal. Es treten energieelastische Effekte auf, d.h. die Innere Energie ändert sich beim Dehnen und demzufolge auch beim Schrumpfen. Nach K i l i a n, F.H. M ü l l e r und W e i m a n n [1] bleibt dann aber auch die Probentemperatur bei beiden Vorgängen nicht mehr konstant, sondern die Probe nimmt dabei jeweils entweder Wärme aus der Umgebung auf oder gibt Wärme an diese ab. Umgekehrt bedeutet das: Wenn ein Kautschuk beim freien Schrumpfen Wärme aufnimmt oder abgibt, dann müssen hierfür energieelastische Effekte die Ursache sein. Das wiederum heißt, daß sich seine Innere Energie schon beim Dehnen geändert haben muß. Demnach ist es also grundsätzlich möglich, durch Messung der beim freien Schrumpfen aufgenommenen oder abgegebenen Wärme festzustellen, ob und inwieweit beim Dehnen eines Kautschuks energieelastische Effekte auftreten.

Ähnlich wie ein Kautschuk verhalten sich chemisch unvernetzte Polymere mit hinreichend hohem Molekulargewicht. Die einzelnen Kettenmoleküle einer solchen Probe sind zwar nicht hauptvalenzmäßig untereinander verbunden, aber wegen der dichten Packung bilden sich infolge lokaler Wechselwirkungen Verhakungen und Verschlaufungen zwischen ihnen, die als physikalische Vernetzungen bezeichnet werden. Diese physikalischen Vernetzungen, die statistisch über die Probe verteilt sind, sind nicht stabil, sondern stellen dynamische Haftpunkte [2) 3)] dar, die eine gewisse mittlere Lebensdauer besitzen. Es lösen sich also ständig Haftpunkte, während sich andere schließen. Die mittlere Anzahl der Netzpunkte in der Volumeneinheit, die Vernetzungsdichte, ist dabei konstant, aber abhängig von der Temperatur, auf der sich die Probe befindet.

Wird eine physikalisch vernetzte Probe isotherm gedehnt, dann nimmt jedoch die Zahl der Vernetzungen ab; d.h. die mittlere Länge eines zwischen zwei Netzpunkten liegenden Kettenstückes, eines Netzbogens, wächst an, so daß das Netzwerk insgesamt weitmaschiger wird. Im Gegensatz zum Kautschuk ändert sich also die Vernetzungsdichte eines physikalischen Netzwerkes bei Belastung. Man kann aber eine physikalische Vernetzung, solange sie während der Dehnung bestehen bleibt, mit einer chemischen Vernetzung gleichsetzen. Dementsprechend findet man, wenn die Dehnungstemperatur unterhalb oder nicht allzuweit oberhalb der Glastemperatur liegt, auch beim Dehnen von physikalisch vernetzten Polymeren Energieelastizität.

1.2 Problemstellung

Es war unser Ziel, das energieelastische Verhalten eines amorphen, unvernetzten und ataktischen Polystyrols näher zu untersuchen. Hierzu sollten Proben dieses physikalisch vernetzten Polystyrols oberhalb der Glastemperatur isotherm verstreckt und anschließend die beim Schrumpfen der gedehnten Proben aufgenommene bzw. abgegebene Wärme gemessen werden. Es erwies sich angesichts der Tatsache, daß sich die Vernetzungsdichte eines physikalischen Netzwerkes unter Belastung ändert, als zweckmäßig, experimentell den folgenden Weg zu beschreiten:

Eine bei der vorgegebenen Temperatur verstreckte Probe wurde unmittelbar nach Beendigung des Dehnungsvorganges abgeschreckt, so daß ihre Temperatur nahezu augenblicklich weit unter die Glastemperatur absank. H e l l m u t h, K i l i a n und F.H. M ü l l e r [4] haben nun festgestellt, daß beim Dehnen eines physikalischen Netzwerkes die am Ende des Dehnungsvorganges erreichte Vernetzungs-

dichte nur von der Verstrecktemperatur und der Verstreckzeit, nicht aber vom Grad der Dehnung abhängt. Es war also darauf zu achten, daß alle miteinander zu vergleichenden Proben einer Meßreihe bei der gleichen Temperatur und in der gleichen Zeit verstreckt wurden, wodurch sich bei kleinen Verstreckgraden eine niedrige, bei großen Verstreckgraden eine hohe Verstreckgeschwindigkeit ergab. Die abgeschreckte Probe wurde sodann bei Raumtemperatur in einem Lösungskalorimeter gelöst, wobei die entstehende Lösungswärme gemessen wurde. Die Lösungswärme dieser verstreckten Probe wurde verglichen mit der einer unverstreckten Vergleichsprobe, die von derselben Temperatur abgeschreckt worden war. +) Da man sich den Lösungsvorgang der verstreckten Probe formal so zerlegt denken kann, als ob die Probe zunächst nur schrumpft und sich dann erst auflöst, ist die Differenz der beiden Lösungswärmen genau gleich derjenigen Wärme, die die verstreckte Probe beim freien Schrumpfen abgegeben hätte. Die "Schrumpfungswärme" wiederum ist ein Maß für die Differenz zwischen den Inneren Energien einer verstreckten und einer unverstreckten Probe.

Das gewählte Lösungsverfahren bietet gegenüber der ebenfalls möglichen reinen Schrumpfmessung zwei Vorteile: Einmal ist sichergestellt, daß die Probe völlig frei und auch

---

+) Frühere Messungen hatten ergeben, daß die Lösungswärme von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt; die Lösungswärme einer abgeschreckten Probe war deutlich größer als diejenige einer gleichen, von derselben Temperatur aus langsam abgekühlten Probe [5].

vollständig schrumpft, was beispielsweise bei der Methode der Differential-Thermoanalyse kaum zu erreichen wäre. Zum anderen genügt es, lediglich den thermodynamischen Zustand der verstreckten Probe, der unverstreckten Vergleichsprobe und der Lösung zu kennen; es ist also nicht erforderlich, zu wissen, wie der Schrumpfungsvorgang im einzelnen abläuft. Haben dabei die Lösungen der beiden betrachteten Proben die gleiche Endkonzentration, so ist die Differenz der Lösungswärmen unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels.

2 Vorüberlegungen

2.1 Zusammenhang zwischen Innerer Energie und Lösungswärme

Es ist nun zunächst zu prüfen, inwieweit die Messung der Lösungswärme überhaupt Aussagen über die Änderung der Inneren Energie zuläßt. Im Gegensatz zur Inneren Energie ist ja die Wärme - also auch die beim Lösen einer Substanz entstehende Wärme - keine thermodynamische Zustandsfunktion. Eine unmittelbare Proportionalität oder sogar die Identität beider Größen ist daher im allgemeinen Falle nicht gegeben, sondern kann nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen erreicht werden.

Wir betrachten zwei Zustände eines binären Mischsystems, bestehend aus einem glasigen Polymeren und einem niedermolekularen Lösungsmittel. Der Zustand I des Systems sei der der reinen Komponenten, der Zustand II der der Mischung bzw. Lösung. Für die Differenz der Inneren Energien beider Zustände gilt dann nach dem ersten Hauptsatz:

$$U_{II} - U_I = W + Q \qquad (2\text{-}1)$$

Hierbei ist + W die am System geleistete Arbeit, + Q die dem System zugeführte Wärme. Das negative Vorzeichen bedeutet entsprechend, daß Arbeit bzw. Wärme vom System nach außen abgegeben wird.

Beim Übergang von I nach II kann das System nur Volumenarbeit leisten. Wird der Versuch so geführt, daß sowohl im Zustand I als auch im Zustand II der gleiche konstante Druck über dem System herrscht, so gilt für die Arbeit

$$W = - P \cdot (V_{II} - V_I) \qquad (2\text{-}2)$$

Damit folgt aus Gl. (2-1) für die beim Übergang von I nach II aufgenommene Wärmemenge, d.h. für die Lösungswärme:

$$Q = U_{II} - U_I + P \cdot (V_{II} - V_I) \qquad (2\text{-}3)$$

bzw.

$$Q = H_{II} - H_I \qquad (2\text{-}4)$$

Die Lösungswärme ist also bei isobarer Versuchsführung nur bestimmt durch die Änderung der gesamten Enthalpie des Systems beim Übergang von I nach II und die dabei geleistete dissipative Arbeit.

Die gesamte Enthalpie eines Systems setzt sich jeweils additiv aus den partiellen Enthalpien seiner Komponenten zusammen. Das bedeutet in unserem Fall:

$$H_I = H_{01} + H_{02}^{*} \qquad (2\text{-}5)$$

$$H_{II} = H_1 + H_2 \qquad (2\text{-}6)$$

H_{01} ist die partielle Enthalpie des reinen Lösungsmittels, H_{02}^{*} die des reinen glasigen Polymeren; H_1 und H_2 sind die entsprechenden Größen in der Mischung. Wir können uns die partielle Enthalpie des glasigen Polymeren formal aus zwei

Anteilen zusammengesetzt denken:

$$H_{02}^{*} = H_{02} + (H_{02}^{*} - H_{02}) \qquad (2\text{-}7)$$

Dabei ist H_{02} die partielle Enthalpie des reinen Polymeren im (fiktiven) Zustand des inneren Gleichgewichts. Der Ausdruck in der Klammer stellt dann den Anteil der partiellen Enthalpie dar, um den die partielle Enthalpie des Glaszustandes diejenige dieses fiktiven Zustandes überschreitet. Mit Gl. (2-7) wird Gl. (2-5) zu

$$H_I = H_{01} + H_{02} + (H_{02}^{*} - H_{02}) \qquad (2\text{-}8)$$

Mit den Gln. (2-4), (2-6) und (2-8) erhält man für die Lösungswärme:

$$\begin{aligned} Q &= (H_1 - H_{01}) + (H_2 - H_{02}) - (H_{02}^{*} - H_{02}) \\ &= (H_1^{M} + H_2^{M}) - (H_{02}^{*} - H_{02}) \end{aligned} \qquad (2\text{-}9)$$

H_1^{M} ist die partielle Mischungsenthalpie des Lösungsmittels, H_2^{M} die des Polymeren.

Die partiellen Mischungsenthalpien sind im allgemeinen von Null verschieden. Nun haben aber J e n c k e l und G o r k e [6] gezeigt, daß das in unserem Fall interessierende Polymere, das Polystyrol, mit Toluol ein athermisches System bildet, d.h. daß für dieses spezielle System gilt:

$$H_1^{M} = H_2^{M} = 0 \qquad (2\text{-}10)$$

Messungen von R e h a g e [7] haben zwar gezeigt, daß diese Aussage nicht exakt gilt, sondern doch noch eine geringe Mischungsenthalpie auftritt. Diese Abweichung vom streng athermischen Verhalten liegt jedoch innerhalb unserer Meß-

genauigkeit, so daß wir Gl. (2-10) als gültig betrachten wollen. Damit vereinfacht sich Gl. (2-9) zu

$$Q = (H_{O2} - H_{O2}^{*}) \qquad (2\text{-}11)$$

bzw.

$$Q = (U_{O2} - U_{O2}^{*}) + P\cdot(V_{O2} - V_{O2}^{*}) \qquad (2\text{-}12)$$

wenn wir statt der Enthalpie wieder die Innere Energie einführen.

Nun sollen aber im Rahmen der Untersuchung der Energieelastizität jeweils zwei Proben desselben Polymeren in der Weise miteinander verglichen werden, daß sie beide von verschiedenen Ausgangszuständen in den gleichen Endzustand, nämlich den Gleichgewichtszustand, überführt werden, wobei die jeweils aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge gemessen wird. Bezeichnen wir die Ausgangszustände mit ' bzw. " und wählen wir der Einfachheit halber zunächst die Probemassen gleich groß, dann ergibt sich für die Differenz der Lösungswärmen:

$$Q' - Q'' = (U_{O2}' - U_{O2}'') - (U_{O2}^{*\prime} - U_{O2}^{*\prime\prime}) + P\cdot\left[(V_{O2}' - V_{O2}'') - (V_{O2}^{*\prime} - V_{O2}^{*\prime\prime})\right] - \qquad (2\text{-}13)$$

Da der Gleichgewichtszustand für beide Proben identisch ist, gilt

$$U_{O2}' = U_{O2}'' \qquad (2\text{-}14)$$

und

$$V_{O2}' = V_{O2}'' \qquad (2\text{-}15)$$

Wir wollen nun annehmen, daß sich die Volumina beider Proben

auch im Ausgangszustand nur wenig voneinander unterscheiden. Dann ist

$$PV_{O2}^{*'} = PV_{O2}^{*''}, \tag{2-16}$$

d.h. die Volumenarbeiten, die beim Lösungsvorgang auftreten, sind nahezu gleich.

Das ist gleichbedeutend mit

$$\varrho' = \varrho'' \tag{2-17}$$

wobei ϱ die Dichte der Probe ist. Mit Gl. (2-16) wird aber Gl. (2-13) zu

$$Q' - Q'' = U_{O2}^{*'} - U_{O2}^{*''} \tag{2-18}$$

und mit Gl. (2-9) zu

$$Q' - Q'' = H_{O2}^{*'} - H_{O2}^{*''} \tag{2-19}$$

Sind die Massen der beiden Proben nicht gleich, sondern m' und m'', dann geht Gl. (2-18) über in

$$\frac{Q'}{m'} - \frac{Q''}{m''} = \frac{U_{O2}^{*'}}{m'} - \frac{U_{O2}^{*''}}{m''} \tag{2-20}$$

und Gl. (2-19) in

$$\frac{Q'}{m'} - \frac{Q''}{m''} = \frac{H_{O2}^{*'}}{m'} - \frac{H_{O2}^{*''}}{m''} \tag{2-21}$$

Die Differenz der Lösungswärmen zweier Proben ist also unter drei Voraussetzungen identisch mit der Differenz ihrer Inneren Energien (und zugleich mit der Differenz ihrer Enthalpien):

1) Der Lösungsvorgang bzw. die Lösungsmessung muß isobar geführt werden. Das ist bei der verwendeten Meßanordnung der Fall (s. Abschn. 3.41).

2) Das System Polymeres/Lösungsmittel, hier also Polystyrol/Toluol, muß, sofern die Lösungen der beiden betrachteten Proben nicht die gleiche Endkonzentration besitzen, athermisch sein. Auch diese Bedingung ist, wie schon erwähnt, in guter Näherung erfüllt. Andererseits ist die Differenz der Lösungswärmen, wenn die Messung in beiden Fällen an den gleichen Mengen von Proben und Lösungsmitteln durchgeführt wird, immer unabhängig von der Mischungsenthalpie. Da bei allen Messungen die erreichte Endkonzentration des Polymeren in der Lösung nur in engen Grenzen variierte, andererseits das System ohnehin nahezu athermisch ist, kann auch diese zweite Voraussetzung als erfüllt angesehen werden.

3) Beide Proben müssen die gleiche Dichte haben. Die Gültigkeit dieser Voraussetzung muß durch Messung geprüft werden (s. Abschn. 3.3). Allerdings zeigt eine Abschätzung, daß der durch eine mögliche Dichteänderung verursachte Fehler klein ist.

2.2 Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie

Die Messung der Differenz der Lösungswärmen soll Aufschluß darüber geben, wie sich die Innere Energie einer Polystyrolprobe beim Dehnen ändert. Dazu wäre es eigentlich erforderlich, diese Messung bei derselben Temperatur durchzuführen, bei der die Probe gedehnt wurde. Das ist aber nicht möglich, weil das physikalische Netzwerk der Probe bei der (oberhalb der Glastemperatur liegenden) Verstrecktemperatur zeitlich nicht mehr stabil ist, also auch nicht in einem definierten Zustand fixiert werden kann. Die Lösungswärmemessung muß daher bei einer tieferen Temperatur erfolgen. Diese Temperatur muß so weit unterhalb der Glastemperatur liegen, daß dort die Relaxationszeit des physikalischen Netzwerkes sehr groß ist im Vergleich zur Dauer der Messung. Es muß aber festgestellt werden, ob die sich aus der Lösungswärmemessung ergebende Differenz der Inneren Energien gleich derjenigen ist, die durch den Verstreckvorgang bei der jeweiligen Verstrecktemperatur in der Probe erzielt wurde bzw. in welchem Verhältnis beide Werte zueinander stehen.

Da die Differenz der Inneren Energien unter den im vorigen Abschnitt genannten Voraussetzungen gleich der Differenz der Enthalpien ist, möge das Verhalten der Inneren Energie an einer schematischen Darstellung der Enthalpie erläutert werden. Abb. 1 zeigt den prinzipiellen Verlauf der Enthalpie eines glasig erstarrenden Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur. Für eine verstreckte Probe stellt der relative Verstreckgrad

$$\gamma = \frac{l - l_o}{l_o} \qquad (2\text{-}22)$$

ebenfalls eine unabhängige Zustandsvariable dar (l_o ist

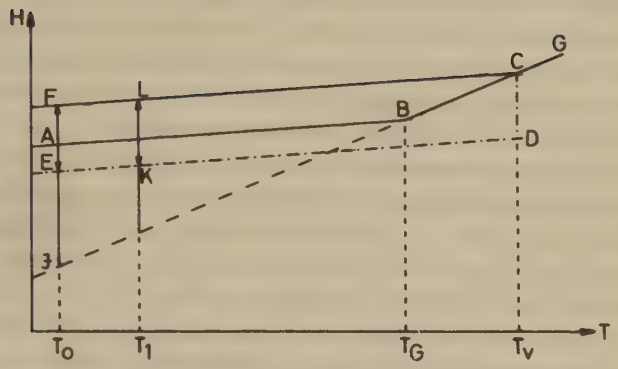

Abb. 1 Schematische Darstellung der Enthalpie eines glasig erstarrenden Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur. Näheres s. Text.

die Ausgangslänge, l die jeweilige Endlänge). Die Koordinatenachse des Verstreckgrades muß daher senkrecht zu den Achsen von H und T, d.h. senkrecht zur Zeichenebene, stehen, so daß der Zustand einer verstreckten Probe immer durch einen nicht in der Zeichenebene liegenden Punkt im Diagramm repräsentiert wird. Die Differenz der Enthalpien zweier Proben ist dabei immer durch die Differenz der H-Koordinaten ihrer Zustandspunkte gegeben. Zur Ermittlung dieser Differenz genügt es also in jedem Falle, die Projektionen der betreffenden Zustandspunkte in die Ebene $\gamma = 0$, also die Zeichenebene, zu betrachten.

Eine zu verstreckende Probe 1 durchläuft im Diagramm folgenden Weg: Zunächst befindet sie sich im isotropen Zustand im Punkt A bei der Temperatur T_o. Dann wird sie aufgeheizt bis zur Temperatur T_v. Zwischen T_o und T_G, der Glastemperatur, folgt sie dabei der dem Glaszustand ent-

sprechenden Geraden AB. Bei T_G, also im Punkt B, erreicht sie die Gerade BG, die der Gleichgewichtsschmelze entspricht. Dort geht sie also vom Glaszustand in den der Gleichgewichtsschmelze über. Bei weiterem Aufheizen folgt sie nun dieser Geraden, bis im Punkt C die Temperatur T_v erreicht ist. Nun wird die Probe verstreckt. Der am Ende des Verstreckvorganges erreichte Zustand wird dann durch einen Punkt außerhalb der Zeichenebene gekennzeichnet. Seine Projektion in die Zeichenebene sei D. Jetzt wird die Probe rasch auf die Ausgangstemperatur T_o abgekühlt und erreicht einen Punkt, dessen Projektion in die Zeichenebene E ist. Der Differenz der Enthalpien zwischen Ausgangs- und Endzustand der Probe [1] entspricht damit die Strecke AE, der durch den Verstreckvorgang erzielten Enthalpiedifferenz die Strecke CD.

Die in der beschriebenen Weise behandelte Probe [1] ist zu vergleichen mit einer Probe [2], die zwar keine Verstreckung, sonst aber die gleiche Vorbehandlung erfahren hat wie die Probe [1]. Die Probe [2] befindet sich also zunächst am Punkt A und am Schluß der Aufheizung am Punkt C. Von hier aus wird sie rasch wieder auf die Temperatur T_o abgekühlt und erreicht den Punkt F. Der Enthalpiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand der Probe [2] entspricht damit die Strecke AF, der gesamten Enthalpiedifferenz zwischen verstreckter und unverstreckter Probe gleicher Vorbehandlung also die Strecke EF.

Werden die betrachteten Proben bei der Temperatur T_o gelöst, dann werden sie dadurch in den Gleichgewichtszustand der Lösung überführt. S c h u l z und Mitarbeiter [8] haben gezeigt, daß dem Gleichgewichtszustand der Schmelze, der ja unterhalb der Glastemperatur T_G nicht realisierbar ist, in diesem Temperaturbereich thermodynamisch der Gleichgewichtszustand der Lösung entspricht. Die Lösung

stellt also praktisch die Extrapolation der Schmelze zu Temperaturen unterhalb T_G dar. Im betrachteten Diagramm bedeutet das, daß der Zustand der Lösung durch die Verlängerung der Geraden BG, also durch die Gerade BJ, repräsentiert wird. Beim Lösungsvorgang durchläuft also die Probe [1] die Strecke EJ, die Probe [2] die Strecke FJ. Die beiden Strecken stellen dann gerade die jeweiligen Unterschiede der Enthalpien zwischen ungelöstem und gelöstem Zustand der betrachteten Proben dar, also gerade die Beträge $\left|H_{O2}{}^{*[1]} - H_{O2}{}^{[1]}\right|$ bzw. $\left|H_{O2}{}^{*[2]} - H_{O2}{}^{[2]}\right|$. Diese Beträge sind nun gerade die Lösungswärmen der beiden Proben. Ihre Differenz ergibt die Differenz der Enthalpien und unter den im Abschn. 2.1 genannten Voraussetzungen auch die Differenz der Inneren Energien der Proben [1] und [2] im Glaszustand, also den der Strecke EF entsprechenden Enthalpie- bzw. Energiebetrag.

Es ist nun die Frage, ob die aus der Messung der Differenz der Lösungswärmen bei der Temperatur T_o erhaltene Differenz der Enthalpien bzw. Inneren Energien identisch ist mit derjenigen, die in der Probe beim Verstrecken bei der Temperatur T_v erzielt wurde, d.h. ob im Diagramm die Strekke EF gleich der Strecke CD ist. Wenn das der Fall ist, dann verlaufen die Strecken CF und DE parallel. Dann muß aber eine beispielsweise bei der Temperatur T_1 durchgeführte Messung der Lösungswärmen die gleiche Differenz der Inneren Energien ergeben wie die Messung bei der Temperatur T_o, d.h. die Strecke KL muß gleich der Strecke EF sein.

Es muß also durch Messung der Differenz der Lösungswärmen bei wenigstens zwei verschiedenen Temperaturen geprüft werden, ob die Differenz der Inneren Energien der beiden betrachteten Proben [1] und [2] tatsächlich von der Temperatur unabhängig ist.

2.3 Aufteilung der Energiedifferenz in Arbeit und Wärme

Wird eine Polystyrolprobe gedehnt, dann muß während des Dehnungsvorganges die Arbeit A_{def} an der Probe geleistet werden. Gleichzeitig gibt die Probe Wärme an die Umgebung ab oder nimmt Wärme aus der Umgebung auf. Wir wollen für diese Betrachtung annehmen, daß insgesamt die Wärmemenge $-Q_{def}$ abgegeben wird (im anderen Fall, also bei Wärmeaufnahme, würde sich das Vorzeichen umkehren). Die gesamte durch den Verstreckvorgang bewirkte Änderung der Inneren Energie der Probe ist nach dem ersten Hauptsatz, wenn wir die Innere Energie des ungedehnten Zustandes mit U', die des gedehnten Zustandes mit U'' bezeichnen:

$$U'' - U' = A_{def} - Q_{def} \qquad (2\text{-}23)$$

Wir können uns nun die makroskopisch meßbaren Größen Gesamt-Dehnungsarbeit A_{def} und Gesamt-Wärmemenge Q_{def} aus je drei Beiträgen zusammengesetzt denken, die jeweils einem bestimmten Mechanismus zuzuordnen sind. A_{def} setzt sich zusammen aus

1) einem reversiblen entropieelastischen Anteil A_s, der aufzuwenden wäre, wenn die Probe sich wie ein idealer Kautschuk verhielte; er bewirkt eine Verminderung der Konformationsentropie und wird in der Probe elastisch gespeichert;

2) einem reversiblen energieelastischen Anteil A_e, der von den energieelastischen Mechanismen herrührt und ebenfalls in der Probe gespeichert wird; dies ist gerade der Anteil, um den sich die reversible Dehnungsarbeit einer energieelastischen Probe von der einer ideal-kautschukelastischen Probe unterscheidet;

3) einem dissipativen Anteil A_{diss}, der nicht oder nur vorübergehend in der Probe gespeichert wird, aber noch vor dem Ende des Verstreckvorgangs wieder in Form von Wärme (dissipative Wärme Q_{diss}) an die Umgebung abgegeben wird.

Es ist also

$$A_{def} = (A_s + A_e) + A_{diss} = A_{rev} + A_{diss} \qquad (2\text{-}24)$$

Entsprechend setzt sich Q_{def} zusammen aus

1) einem reversiblen entropieelastischen Anteil Q_s, der der Verminderung der Konformationsentropie der Probe entspricht;

2) einem reversiblen energieelastischen Anteil Q_e, der bei der Beanspruchung der energieelastischen Mechanismen [+)] auftritt und wieder genau der Anteil ist, um den sich eine energieelastische von einer rein kautschukelastischen Probe unterscheidet; auch diesem Wärmeanteil entspricht ein Entropiebetrag, nämlich die Schwingungsentropie [9)];

3) dem schon erwähnten dissipativen Anteil Q_{diss}.

Es ist also

$$-Q_{def} = (-Q_s - Q_e) - Q_{diss} = -Q_{rev} - Q_{diss} \qquad (2\text{-}25)$$

+) Als energieelastisch sollen hier a l l e Mechanismen bezeichnet werden, die beim Dehnen der jeweils betrachteten Probe eine Änderung der Inneren Energie dieser Probe bewirken. Die von der Belastung dieser Mechanismen herrührenden Wärmen entsprechen zwar stets Änderungen der Entropie; die Konformationsentropie wird aber von diesen Mechanismen nicht verändert. Der Fall, daß diese Wärmebeträge Null sind, stellt den Grenzfall der idealen Energieelastizität dar.

Nun ist definitionsgemäß

$$A_s = Q_s \qquad (2\text{-}26)$$

und

$$A_{diss} = Q_{diss} \qquad (2\text{-}27)$$

Aus den Gln. (2-23) bis (2-27) ergibt sich für die Änderung der Inneren Energie:

$$U'' - U' = A_e - Q_e \qquad (2\text{-}28)$$

Beim Lösen kehren sich in den Gln. (2-23) und (2-28) die Vorzeichen um. Die in der Probe gespeicherte Arbeit wird abgegeben, die beim Verstreckvorgang abgegebene reversible Wärmemenge wird wieder aufgenommen. Im Gegensatz zum Verstreckvorgang treten beim Lösen jedoch keine zusätzlichen dissipativen Größen auf. Das hat folgenden Grund: Man kann den Lösungsvorgang einer verstreckten Probe formal in zwei zeitlich aufeinanderfolgende Schritte unterteilen. Zunächst soll die verstreckte Probe schrumpfen, bis sie den isotropen Zustand erreicht hat; dann erst soll sie sich auflösen. Die Bestimmung der Differenz der Lösungswärmen einer verstreckten und einer unverstreckten Probe stellt somit formal die Messung der beim Schrumpfen einer verstreckten Probe aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemenge dar. Führt man die Lösungswärmemessung nun so, daß die Probe frei schrumpfen kann, dann kann sie die gesamte in ihr gespeicherte Arbeit nur in Form von Wärme an die Umgebung, also das Lösungsmittel, abgeben. Zusätzliche, d.h. den Energievorrat der Probe überschreitende, dissipative Wärmen können nicht auftreten, weil die einzige, im System Probe/Lösungsmittel vorhandene Energiequelle eben die in der Probe gespeicherte Arbeit ist. Die dieser gespeicherten Arbeit entsprechende Wärmemenge verringert sich um den Betrag Q_e, den die Probe aus dem Wärmevorrat des Lösungsmittels aufnimmt.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung der Proben

Das Material, das für die Untersuchungen verwendet werden sollte, mußte mehrere Bedingungen erfüllen. Es mußte erst einmal völlig isotrop und frei von jeder Vorgeschichte sein. Sodann sollte die Substanz in Form dünner Folien vorliegen, um eine homogene Verstreckung mit nicht zu großen Kräften zu ermöglichen und um die Ausbildung von Temperaturgradienten in den Proben zu vermeiden.

Zunächst wurde versucht, durch Ausdampfen einer Polystyrol-Benzol-Lösung Polystyrol-Filme herzustellen. Es erwies sich aber als unmöglich, das Lösungsmittel vollständig aus den Filmen auszutreiben; darum wurde ein anderer Weg beschritten.

Eine industriell gefertigte, aus der Schmelze biaxial verstreckte Folie (Styroflex-Folie der Norddeutschen Seekabelwerke AG, Nordenham; $MG_{visk} = 3.10^5$) wurde zwischen Pergamentpapier bei 120° - $130^\circ C$ unter abnehmender Belastung vorgetempert, auf die gewünschte Dicke von ca. 0,4mm abgeschliffen, bei $180^\circ C$ auf einer Teflonplatte nachgetempert, um etwaige Einflüsse des Schleifens zu beseitigen, und langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die so vorbehandelten Proben waren völlig isotrop; sie zeigten zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern keinerlei Aufhellung. Damit bildeten sie das geeignete Ausgangsmaterial für die Untersuchungen.

3.2 Verstrecken

3.21 Meßverfahren

Die Untersuchungen von H e l l m u t h, K i l i a n und F.H. M ü l l e r [4] hatten gezeigt, daß der Zustand gedehnter physikalischer Netzwerke in empfindlicher Weise von der Dehnungstemperatur und der Dauer der Dehnung abhängt. Um nun bei der Verstreckung unserer Proben eine möglichst genaue Einhaltung der einmal gewählten Verstreckbedingungen, d.h. der Verstrecktemperatur und der Verstreckzeit, zu gewährleisten, wurde das folgende, von den genannten Autoren angewandte Verfahren ebenfalls verwendet:

Die Proben wurden in einem Heizschrank auf die gewählte, oberhalb der Glastemperatur liegende Verstrecktemperatur T_v aufgeheizt und die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes abgewartet. Sodann wurden sie mit einem Getriebe mit konstanter Verstreckgeschwindigkeit verstreckt. Nach Ablauf der vorgegebenen Verstreckzeit t_v wurden die Proben mit kaltem Wasser so schnell wie möglich weit unter die Glastemperatur abgekühlt; dadurch wurde praktisch der am Ende des Verstreckvorganges erreichte Zustand des Netzwerkes fixiert. Die für den Abkühl- bzw. Einfriervorgang erforderliche Zeitspanne war stets hinreichend klein im Vergleich zur Verstreckzeit, so daß sie vernachlässigt werden konnte. Durch unterschiedliche Wahl der Verstreckgeschwindigkeiten wurde der Verstreckgrad variiert; da die Verstreckzeit konstant war, führten hohe Verstreckgeschwindigkeiten auf höhere, niedrige auf geringere Dehnungsgrade.

Die während des Verstreckvorganges an der Probe anliegende Kraft wurde über Dehnungsmeßstreifen gemessen und regi-

striert. Mit Hilfe einer im Registrierschreiber (Honeywell) eingebauten mechanischen Integrationsvorrichtung wurde gleichzeitig die insgesamt bei einem Dehnungsvorgang geleistete Verstreckarbeit gemessen.

3.22 Ergebnisse

Bei drei Verstrecktemperaturen (112°C, 124°C, 130°C) wurde jeweils eine Reihe von Proben in 20sec und eine andere in 180sec Verstreckzeit verstreckt. Allerdings wurde auf die Dehnung von Proben bei 130°C in 180sec verzichtet; die entsprechenden Meßwerte, wie Verstreckarbeit und Differenz der Lösungswärme zu der der entsprechenden unverstreckten Probe, wären nicht mehr sicher erfaßbar gewesen. In jeder Reihe wurde der Verstreckgrad zwischen 0.2 und 4.0 variiert.

Die Abb. 2-4 zeigen für die verschiedenen Verstrecktemperaturen die jeweils aufgewendete spezifische Verstreckarbeit in Abhängigkeit vom erreichten Dehnungsgrad; Parameter ist die Verstreckzeit. Um die Streubreite der Meßwerte besser abschätzen zu können, wurden bei 112°C und 20sec Verstreckzeit wesentlich mehr Proben verstreckt als bei den übrigen Verstreckbedingungen. Die Streuung dürfte wohl im wesentlichen dadurch bedingt sein, daß beim Dehnen in den Probenrändern Kerben auftreten und außerdem die Verstrecktemperatur nicht genauer als auf ± 0.2°C eingehalten werden konnte.

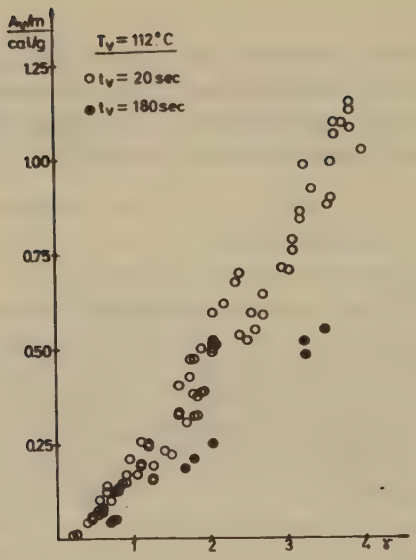

Abb. 2 Spezifische Verstreckarbeit in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 112°C. Parameter ist die Verstreckzeit.

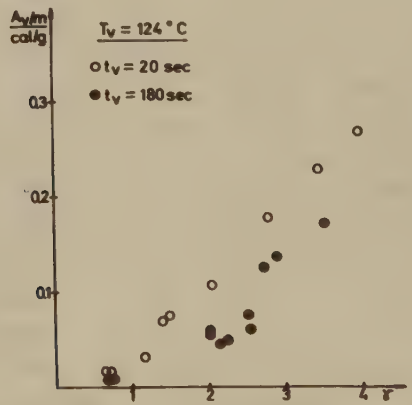

Abb. 3 Spezifische Verstreckarbeit in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 124°C. Parameter ist die Verstreckzeit.

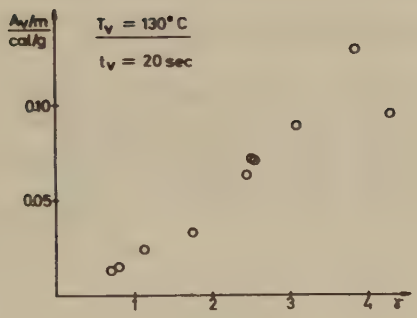

Abb. 4 Spezifische Verstreckarbeit in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 130°C und die Verstreckzeit 20sec.

3.3 Dichtebestimmung

Mit Hilfe eines Satzes von Glykol-Methanol-Mischungen bekannter Dichten wurden die Dichten einiger verstreckter Proben sowie der entsprechenden unverstreckten Vergleichsproben bestimmt. Das Ergebnis war, daß sich für alle Proben nahezu der gleiche Wert von $\rho = 1.05 g \cdot cm^{-3}$ ergab; selbst eine auf den Verstreckgrad $\delta = 4$ gedehnte Probe unterschied sich von der ungedehnten Vergleichsprobe nur um weniger als 5‰. Dieser Befund stimmt gut mit den Messungen von F.H. Müller [10] überein, der eine Dichteänderung von 3‰ angibt. Die Dichte bleibt demnach beim Verstrecken praktisch konstant. Damit ist sichergestellt, daß auch die dritte der am Schluß des Abschn. 2.1 genannten Voraussetzungen erfüllt ist Die Differenz der Lösungswärmen zweier Proben der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanz ist also in der Tat identisch mit der Differenz ihrer Inneren Energien.

3.4 Lösungskalorimetrie

3.41 Beschreibung des Kalorimeters

Das zur Messung der Lösungswärmen verwendete Kalorimeter wurde bereits in zwei früheren Arbeiten [5) 11)] ausführlich beschrieben. Die Darstellung soll hier deshalb nur in gekürzter Form wiedergegeben werden.

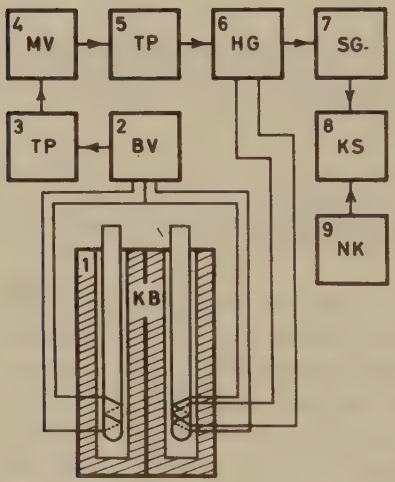

Abb. 5 Blockschaltbild des Kalorimeters

1 = Kalorimeterblock
2 = Brückenverstärker
3 = Tiefpaß
4 = Magnetverstärker
5 = Tiefpaß
6 = Hall-Generator
7 = Siebglied
8 = Kompensationsschreiber
9 = Nullpunktskompensator

Abb. 5 zeigt das Blockschaltbild des Kalorimeters. Das Gerät arbeitet nach dem Kompensationsverfahren. Das symmetrisch aufgebaute Meßsystem befindet sich in einem thermostatisierten Ölbad und besteht aus zwei miteinander verschraubten Aluminiumblöcken, in die zwei jeweils unten geschlossene Rohre eingeflanscht sind. Beide Rohre tragen je eine Meßwicklung, die mit dem Brückenverstärker (Philips) zusammen eine Wheatstone'sche Brücke bilden und als Widerstandsthermometer dienen. Auf dem rechten Rohr ist zusätzlich eine Heizwicklung aufgebracht. Beide Rohre sind aus Titan gefertigt, das eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzt; sie haben eine Wandstärke von 0.15 mm. Dadurch wird erreicht, daß die im Rohr entstehende Lösungswärme zum weitaus überwiegenden Teil an die Meßwicklung und nicht längs des Rohres nach außen abgeleitet wird.

Das Meßprinzip ist das folgende: Ein im linken Rohr entstehender Wärmestrom ändert den Widerstand der Wicklung und verstimmt dadurch die Brücke. Die Ausgangsspannung des Brückenverstärkers wird über den Magnetverstärker und die der Aussiebung von Oberschwingungen dienenden Tiefpässe auf die Heizwicklung des rechten Rohres gegeben. Dadurch wird dieses Rohr solange nachgeheizt, bis die Brücke wieder abgeglichen ist. Der Kompensations-Heizstrom durchfließt einen Hall-Generator (Siemens & Halske), in den eine der Heizleistung proportionale Spannung erzeugt wird. Diese Hallspannung wird über ein Siebglied, dessen Aufgabe die Abtrennung der restlichen Wechselspannungsanteile ist, dem Kompensationsschreiber (Philips) zugeführt. Der Nullpunkt des Schreibers kann mit Hilfe eines Kompensators verschoben werden. Der Schreiber registriert damit den Wärmestrom in Abhängigkeit von der Zeit. Die Fläche unter der Meßkurve ergibt dann die jeweilige Lösungswärme.

Die Probe, deren Lösungswärme gemessen werden soll, wird in eine Messingkapsel eingebracht, deren Stirnflächen dünne Messingfolien bilden. Die Kapsel ragt in das mit Lösungsmittel gefüllte Meßrohr hinein und ist gegen ihre Halterung durch eine Teflonscheibe thermisch isoliert. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes werden die Folien durchstoßen und der Lösungsvorgang setzt ein. Er ist beendet, wenn der Schreiberausschlag wieder auf den Ausgangswert zurückgekehrt ist und zeitlich konstant bleibt. Während der gesamten Temperier- und Meßzeit wird die Kapsel mit konstanter Geschwindigkeit gerührt. Der dadurch erzeugte Rührwärmestrom bewirkt eine merkliche Nullpunktsverschiebung des Schreiberausschlages, die kompensiert werden kann. Da die Probe das Volumen der Kapsel nicht vollständig ausfüllt, sinkt beim Durchstoßen der Kapselfolien der Lösungsmittelspiegel im Meßrohr ab. Das hat eine Verlagerung des Nullpunktes während der Messung zur Folge, die aber durch Leermessungen erfaßt werden kann.

Abb. 6 zeigt die typische Form einer Meßkurve unter Berücksichtigung der Leermessung. Der hohe Wärmestrom zu Beginn der Messung zeigt, daß der Lösungsvorgang sofort nach dem Durchstoßen der Kapselfolien einsetzt und die Lösungswärme fast momentan frei wird; das langsame Abklingen ist durch die apparative Zeitkonstante bedingt. Nach ca. 1 Stunde wird der Schreiberausschlag wieder zeitlich konstant, d.h. die Messung ist beendet.

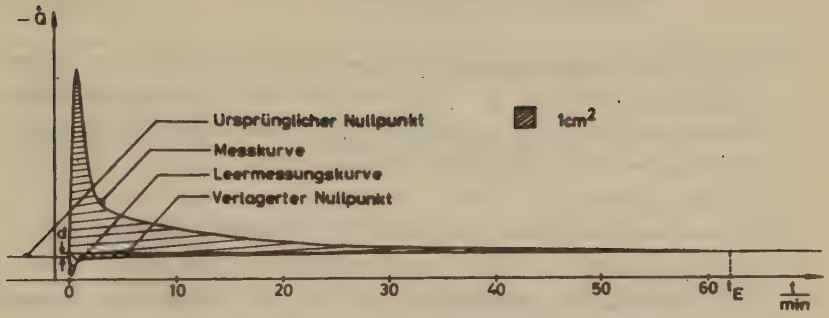

Abb. 6 Beispiel einer kalorimetrischen Meßkurve (verkleinert). Die Messung liefert den exothermen Wärmestrom in Abhängigkeit von der Zeit. Zur Zeit t_E ist der Lösungsvorgang beendet. Die Summe der beiden Flächen zwischen Meßkurve und verlagertem Nullpunkt einerseits sowie zwischen Leermessungskurve und verlagertem Nullpunkt andererseits entspricht der jeweiligen Lösungswärme. Die "Leermessungsfläche" wurde in einer gesonderten Meßreihe als Funktion der Verlagerung d bestimmt.

Die Eichung erfolgt separat durch Heizung eines Widerstandes, der an Stelle der Probe in die Kapsel eingesetzt wird. Die Meßgenauigkeit des Kalorimeters wurde schon früher [5] durch Messung der Lösungswärme von KCl in Wasser und Vergleich des Meßwertes mit Literaturdaten zu ca. $\pm$ 0,8% bestimmt. Sie liegt jetzt nach inzwischen erfolgter apparativer Verbesserung bei etwa $\pm$ 0,4%, was bei den hier betrachteten Messungen einer Genauigkeit von $\pm$ 2 mcal bzw. 30 mcal g^{-1} entspricht. Um diese Meßgenauigkeit zu erreichen, genügte es nicht, das Ölbad auf $\pm$ 0,005°C zu thermostatisieren, sondern es mußte zudem die Raumtemperatur auf $\pm$ 0,25°C konstant gehalten werden. Offensichtlich sind auch die elektronischen Bauteile, insbesondere der Brückenverstärker, sehr empfindlich gegen Temperaturschwankungen.

3.42 Messungen und Ergebnisse

Bei allen Messungen wurden jeweils 60-80 mg der zu untersuchenden Probe in 12 ml Toluol gelöst. Die Endkonzentrationen der jeweils erhaltenen Lösungen lagen somit immer zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $7 \cdot 10^{-3}$ Grundmol Polystyrol/Mol Toluol.

Es war nun zunächst zu prüfen, ob die Differenz zwischen der Lösungswärme einer verstreckten und der einer unverstreckten Probe unabhängig ist von der Temperatur. Hierzu wurden die Lösungswärmen einer isotropen und einer verstreckten Probe bei 25°C und bei 45°C jeweils sechsmal gemessen. Dabei war es nicht erforderlich, daß die beiden Proben eine bis auf die Verstreckung gleiche Vorbehandlung erfahren hatten, wie es bei den beiden im Abschn. 2.2 betrachteten Proben der Fall war. Die erhaltenen Werte der Lösungswärme sollten ja keine Aussagen über die Inneren Energien der Proben liefern, sondern es sollte lediglich festgestellt werden, ob ihre Differenz davon abhängt, bei welcher Temperatur die Messung stattfindet.

Als isotrope Probe verwendeten wir daher die nach dem im Abschn. 3.1 beschriebenen Verfahren getemperte Ausgangssubstanz, als verstreckte Probe die Styroflexfolie. Letzteres hatte den Vorteil, daß so eine genügend große Anzahl von Proben gleichen Verstreckgrades zur Verfügung stand. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Tab. 1 aufgeführt. Sie besagen, daß die Differenz der Lösungswärmen zweier Proben in der Tat unabhängig ist von der Meßtemperatur. Man kann daher annehmen, daß - wie schon im Abschn. 2.2 ausführlich dargelegt wurde - der Unterschied der Lösungswärmen zweier verschieden verstreckter Proben mit sonst gleicher Vorbehandlung identisch ist mit der Differenz ihrer Inneren Energien.

Tabelle 1

Probe	Lösungswärme bei 25°C	Lösungswärme bei 45°C
Getemperte Probe	6.98 ± 0.03 cal/g	5.12 ± 0.03 cal/g
Styroflex-Folie	6.67 ± 0.03 cal/g	4.81 ± 0.03 cal/g
Differenz	0.31 cal/g	0.31 cal/g

Nach diesen Voruntersuchungen wurden nun bei 25°C die Lösungswärmen der Proben, die unter den im Abschn. 3.22 beschriebenen Bedingungen verstreckt worden waren (Probe [1] in der Darstellung des Abschn. 2.2), sowie die der entsprechenden Vergleichsproben (Probe [2] in dieser Darstellung) gemessen. Die verstreckten Proben, deren Masse ca. 250 mg betrug, wurden jeweils in drei Teile zerschnitten; die Lösungswärme jeder dieser drei Teilproben wurde einzeln gemessen. Damit ergab sich eine gewisse Mittelung über die Gesamtprobe.

Die Abb. 7-9 zeigen die Differenz zwischen den spezifischen Lösungswärmen der verstreckten und der zugehörigen unverstreckten Vergleichsprobe in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad für die verschiedenen Verstrecktemperaturen; Parameter ist die Verstreckzeit. In allen Fällen ist die exotherme Lösungswärme einer verstreckten Probe geringer als die der entsprechenden Vergleichsprobe. In Tab. 2 sind zudem die Lösungswärmen der Vergleichsproben (bei 25°C) zusammengestellt. Dabei ist T_v für diese Proben diejenige Temperatur, von der aus sie in der beschriebenen Weise abgeschreckt worden sind.

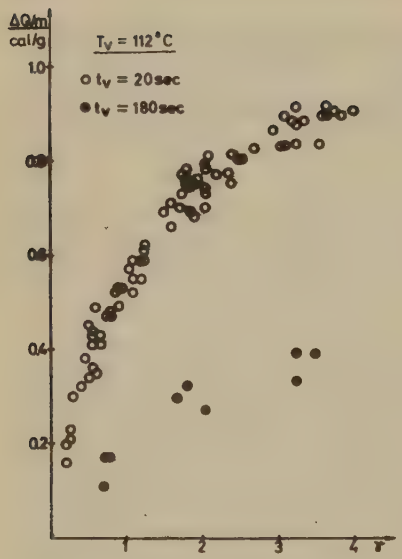

Abb. 7

Differenz zwischen den Lösungswärmen der bei 112°C verstreckten Proben und der der entsprechenden Vergleichsprobe, bezogen auf die Masseneinheit, in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit.

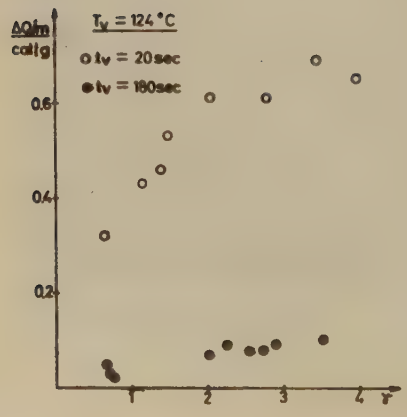

Abb. 8

Differenz zwischen den Lösungswärmen der bei 124°C verstreckten Proben und der der entsprechenden Vergleichsprobe, bezogen auf die Masseneinheit, in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit.

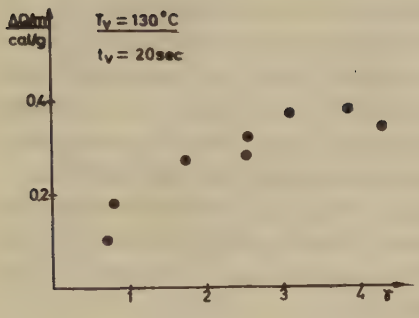

Abb. 9

Differenz zwischen den Lösungswärmen der bei 130°C in 20 sec verstreckten Proben und der der entsprechenden Vergleichsprobe, bezogen auf die Masseneinheit, in Abhängigkeit vom Verstreckgrad.

Tabelle 2

T_V	Lösungswärme
112°C	7.42 ± 0.03 cal/g
124°C	7.52 ± 0.03 cal/g
130°C	7.53 ± 0.03 cal/g

3.5 Bestimmung der Doppelbrechung

Die verstreckten Proben wurden, wie schon erwähnt, in Teilproben zerschnitten. Von jeder Teilprobe wurde, ehe ihre Lösungswärme gemessen wurde, noch die Doppelbrechung bestimmt. Die Doppelbrechung Δn einer Probe ist definiert als die Differenz der Brechungsindizes für polarisiertes Licht mit der elektrischen Schwingungsrichtung parallel zur Verstreckrichtung $n_{\parallel}$ und senkrecht zur Verstreckrichtung $n_{\perp}$. Sie ergibt sich aus dem Gangunterschied Γ der beiden linear polarisierten Lichtwellen in der Probe und der Probendicke d nach der Formel

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{\Gamma}{d} \qquad (3\text{-}1)$$

Den Gangunterschied bestimmten wir mit Hilfe eines Berek-Kompensators (30 Ordnungen) in einem Polarisationsmikroskop, die Probendicke mit einer Mikrometerschraube. Bei jeder Teilprobe wurde die Doppelbrechung an drei (in einigen Fällen an 5) verschiedenen Stellen der Probe gemessen und dann gemittelt.

Die Abb. 10-12 zeigen die jeweilige Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die verschiedenen Verstrecktemperaturen; Parameter ist wieder die Verstreckzeit. Die Streuung der Werte kann auf ungenauer Messung von Γ oder d beruhen, eine Folge der Mittelung über eine zu geringe Anzahl von Messungen an den einzelnen Teilproben sein oder ihre Ursache in den leicht unterschiedlich ablaufenden Verstreckvorgängen haben (vgl. Abschn. 3.22). Vermutlich werden alle drei Fehlerquellen gemeinsam für die Streuung verantwortlich sein.

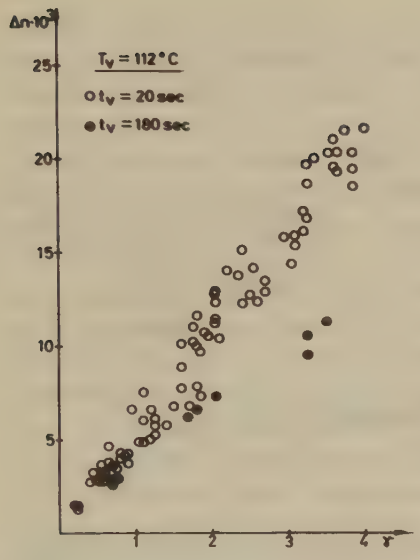

Abb. 10

Doppelbrechung der bei 112°C verstreckten Proben in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit.

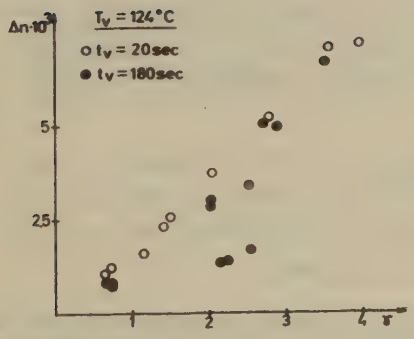

Abb. 11

Doppelbrechung der bei 124°C verstreckten Proben in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit.

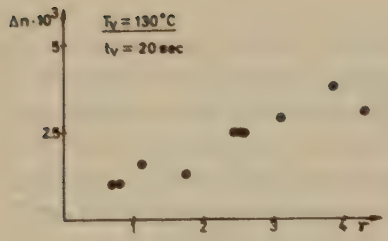

Abb. 12

Doppelbrechung der bei 130°C in 20 sec verstreckten Proben in Abhängigkeit vom Verstreckgrad.

3.6 Ermittlung der Glastemperaturen

3.61 Meßverfahren

Um den im Abschn. 2.2 prinzipiell dargestellten Verlauf der Enthalpie für die verwendeten Proben explizit angeben zu können, war es erforderlich, die Glastemperaturen dieser Proben zu kennen. Experimentell kann die Glastemperatur über die Messung des Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden [12]. Abb. 13 zeigt das Schema der Volumen-Temperatur-Kurve einer glasig erstarrenden Substanz. Die Temperatur, die dem Schnittpunkt der Verlängerungen der beiden geradlinigen Teile der Volumenkurve entspricht, ist die Glastemperatur.

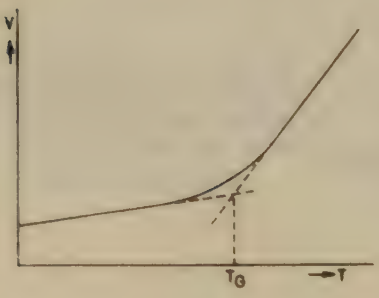

Abb. 13

Volumen-Temperatur - Kurve einer glasig erstarrenden Substanz (schematisch). T_G = Glastemperatur.

Entsprechend dieser Methode haben wir die Glastemperaturen unserer Proben bestimmt; allerdings haben wir nicht das Volumen, sondern die Länge in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. +) Die hierzu verwendete Apparatur wurde schon in einer früheren Arbeit [13] beschrieben; da sie von uns aber leicht abgeändert worden ist, soll die Darstellung hier in gekürzter Form wiedergegeben werden.

Die zu untersuchende Probe befindet sich, eingespannt in zwei Klammern aus Invarstahl, senkrecht in einem elektrisch geheizten Ofen. Die untere Klammer ist am Boden des Ofens befestigt, die obere durch ein Stahlseil über eine Rolle mit einer Waagschale verbunden, auf die Gewichte aufgelegt werden können. Der Ofen wird über einem Temperaturregler mit konstanter, aber stufenweise wählbarer Aufheizgeschwindigkeit beheizt. Die jeweilige Länge der Probe wird mit einem Kathetometer abgelesen.

Die auf diese Weise ermittelte Glastemperatur hängt stark von der Aufheizgeschwindigkeit und von der Belastung der Probe ab. Um die wahre Glastemperatur zu erhalten, haben wir die Glastemperatur jeweils bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und verschiedenen Probenbelastungen gemessen und die erhaltenen Werte auf Belastung Null und Aufheizgeschwindigkeit Null extrapoliert.

Es ist bekannt, daß im Polystyrol bei etwa 50°C innermolekulare Umlagerungen [14) 15) 16)], die als β-Prozeß bezeichnet werden, auftreten. Wegen der damit verbundenen Volumen-

---

+) Durch dieses Verfahren, das schon von F.H. M ü l l e r [10] verwendet wurde, kann insbesondere die Glastemperatur einer verstreckten Probe genauer bestimmt werden als mit anderen experimentellen Methoden - beispielsweise durch die Messung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Temperatur - , weil hierbei die Probe nicht auf einer Unterlage, sondern frei hängend schrumpfen kann.

aufweitung zeigt die Volumen-Temperatur-Kurve in diesem Temperaturbereich einen leichten Knick. Wir haben diesen Knick bei unseren Proben ebenfalls beobachtet und die zugehörige Umwandlungstemperatur T_β mit Hilfe des beschriebenen Extrapolationsverfahrens in gleicher Weise wie die Glastemperatur ermittelt.

3.62 Ergebnisse

Untersucht wurden - wie bei der Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie - die getemperte, isotrope Ausgangssubstanz und die Styroflexfolie. Zusätzlich wurden noch die Glastemperaturen von einigen, bei 112°C und 20 sec auf verschiedene Verstreckgrade verstreckten Proben bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Der Verlauf der Längenänderung einer isotropen Probe in Abhängigkeit von der Temperatur entspricht etwa der Darstellung in Abb. 13. Die Änderung der Länge einer Styroflexprobe mit der Temperatur zeigt die Abb. 14. Der Knick bei ca. 50°C ist hier so schwach ausgeprägt, daß er bei dem verwendeten Maßstab nicht erkennbar ist.

Tabelle 3

Probe	T_β	T_G
Getemperte Probe	52.3 ± 0.2°C	104.5 ± 0.2°C
Styroflex-Folie	52.3 ± 0.2°C	96.2 ± 0.2°C

Tabelle 4

T_v	t_v	δ	T_G
112°C	20 sec	0.0	104.5 ± 0.2°C
112°C	20 sec	1.1	98.6 ± 0.2°C
112°C	20 sec	1.95	97.2 ± 0.2°C
112°C	20 sec	2.95	96.4 ± 0.2°C
112°C	20 sec	4.1	95.6 ± 0.2°C

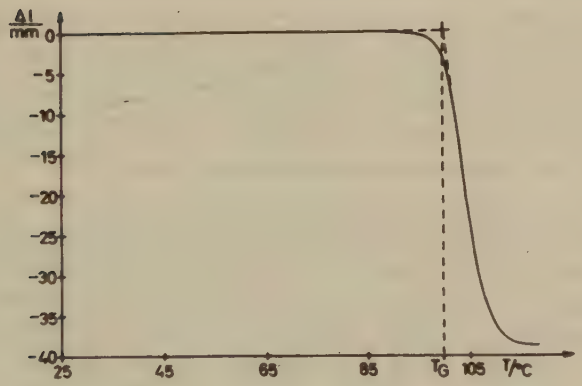

Abb. 14 Längenänderung einer Styroflexfolie in Abhängigkeit von der Temperatur (dilatometrisch gemessen). T_G = Glastemperatur.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Physikalisches Netzwerk und Anisotropie

Die Molekülketten der untersuchten Polystyrol-Proben bilden, wie schon in der Einleitung dargestellt wurde, ein physikalisches Netzwerk. Wird eine solche Probe (im hier betrachteten Fall oberhalb der Glastemperatur) gedehnt, dann wird sie in einen anisotropen Zustand überführt. Das bedeutet, daß die makroskopischen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Brechungsindex oder die Wärmeleitfähigkeit, parallel zur Verstreckrichtung andere Werte annehmen als senkrecht dazu. Dabei hängt der Betrag der Differenz beider Werte ab vom Verstreckgrad.

H e l l m u t h, K i l i a n und F.H. M ü l l e r [4] haben nun durch eine phänomenologische Beschreibung die makroskopisch meßbare Anisotropie einer physikalischen Eigenschaft mit dem Verstreckgrad und dem jeweiligen Zustand des physikalischen Netzwerkes verknüpft. Die Anisotropie der physikalischen Meßgröße wird dabei von den genannten Autoren als Produkt zweier voneinander unabhängiger Faktoren angesetzt, von denen der eine die verstreckinvariante mittlere Anisotropie der Grundelemente der Kettenmoleküle erfaßt, während der andere deren Orientierung mit Hilfe eines Netzwerk-Parameters und des Verstreckgrades beschreibt:

$$\Delta\psi = \psi_{\parallel} - \psi_{\perp} = \Delta\psi_e \cdot \frac{\Phi \cdot \delta}{1+\Phi \cdot \delta} \qquad (4\text{-}1)$$

Dabei sind $\psi_{\parallel}$ und $\psi_{\perp}$ die Werte der makroskopischen physikalischen Eigenschaft parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung; $\Delta\psi_e = \psi_{\parallel e} - \psi_{\perp e}$ ist die verstreckinvariante Dif-

ferenz der physikalischen Eigenschaften im Grundelement parallel und senkrecht zur Symmetrieachse des Elementes und Φ der Netzwerk Parameter. Dieser Parameter Φ, der als Korrelationsfunktion bezeichnet wird, setzt sich aus zwei physikalisch unmittelbar anschaulichen Größen zusammen:

$$\Phi = \frac{5}{3} \frac{s}{\overline{L_{eff}}} \qquad (4\text{-}2)$$

s ist die Länge des verstreckinvarianten Grundelementes, ausgedrückt durch die Zahl der Monomer-Einheiten pro Grundsegment; $\overline{L_{eff}}$ ist die mittlere effektive Netzbogenlänge. Durch den Verstreckvorgang werden nur solche Netzbögen erfaßt, die zwischen zwei Vernetzungspunkten liegen, während freie Kettenenden und Kettenschleifen (Vernetzung einer Kette mit sich selbst) weniger oder gar nicht gedehnt werden und somit keinen oder nur einen geringen Beitrag zur Anisotropie der Probe liefern. Infolgedessen enthält die Gl. (4-2) nur eine Mittelung über die Länge derjenigen (effektiven) Netzbögen, die am Dehnungsvorgang beteiligt sind.

Die Korrelationsfunktion Φ und damit auch die mittlere effektive Netzbogenlänge ist eine Funktion der Verstrecktemperatur und der insgesamt für die Verstreckung aufgewendeten Zeit. Sie ist aber unabhängig davon, auf welchen Verstreckgrad die betrachtete Probe unter den jeweiligen Verstreckbedingungen gedehnt wurde. Die Länge s des Grundelementes ist dagegen eine substanzspezifische Invariante, ebenso wie die Anisotropie $\Delta\psi_e$ dieses Grundelementes.

Wir können nun die Gln. (4-1) und (4-2) benutzen, um aus den Meßwerten der Anisotropie des Brechungsindex, d.h. der Doppelbrechung Δn der untersuchten Proben, die entsprechende Korrelationsfunktion und die mittlere effektive Netzbogenlänge zu bestimmen. Hierzu benötigen wir aber

nach die Größen s und Δn_φ. H e l l m u t h. K i l i a n und F.H. M ü l l e r [4] erhalten aus Messungen an einem Polystyrol, welches nahezu das gleiche mittlere Molekulargewicht wie die von uns untersuchte Substanz hatte, $s_{PS} = 2.0$ und $(\Delta n_\varphi)_{PS} = 0.14$. Diese Werte haben wir für die Berechnung verwendet. Die für die einzelnen Meßreihen erhaltenen Mittelwerte der Korrelationsfunktion und der mittleren effektiven Meßbogenlänge sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

$\frac{\omega_M}{\omega_0}$	$\frac{t_M}{sec}$	$\overline{\Phi}$	$\overline{\frac{l_{eff}}{Mon.-Einh.}}$
112	20	$4.17 \cdot 10^{-2}$	80
112	180	$2.65 \cdot 10^{-2}$	126
124	20	$1.27 \cdot 10^{-2}$	262
124	180	$0.79 \cdot 10^{-2}$	422
130	20	$0.76 \cdot 10^{-2}$	439

Aus diesen Mittelwerten haben wir dann über die Gln. (4-1) und (4-2) für die einzelnen Meßreihen die mittlere Doppelbrechung $\overline{\Delta n}$ in Abhängigkeit vom Verstreckgrad berechnet. Das Ergebnis zeigen die Abb. 15-17. Die berechneten Kurven stellen in allen Fällen gleichsam Mittelungslinien durch die Meßpunkte dar. Das bedeutet, daß die Korrelationsfunktion Φ und damit auch die mittlere effektive Meßbogenlänge der untersuchten Proben bei allen Meßreihen im Mittel

jeweils konstant, also unabhängig vom Verstreckgrad sind. Damit ist nachgewiesen, daß der Verstreckvorgang bei allen Proben so geführt worden ist, daß in jeder Meßreihe alle Proben innerhalb der apparativ bedingten Grenzen die gleichen Netzwerkeigenschaften besitzen, also miteinander vergleichbar sind.

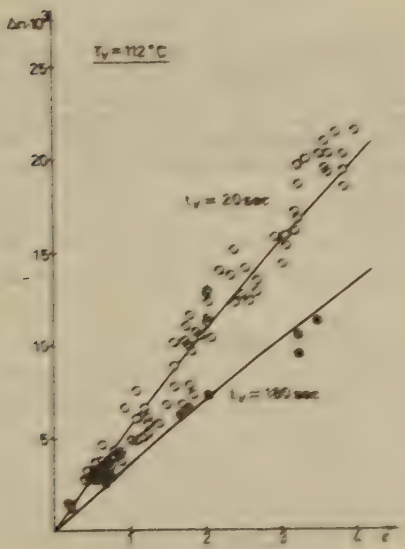

Abb. 15 Doppelbrechung der bei 112°C verstreckten Proben in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit. Punkte: Meßwerte aus Abb. 10. Durchgezogene Linien: Aus dem zugehörigen Mittelwert der Korrelationsfunktion berechnete mittlere Doppelbrechung.

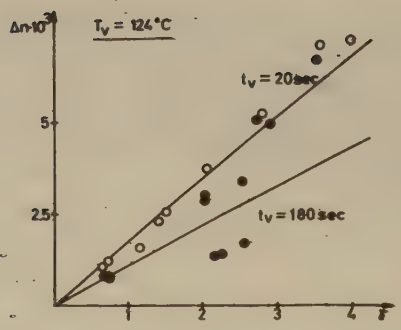

Abb. 16 Doppelbrechung der bei 124°C verstreckten Proben in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit. Punkte: Meßwerte aus Abb. 11. Durchgezogene Linien: Aus dem zugehörigen Mittelwert der Korrelationsfunktion berechnete mittlere Doppelbrechung.

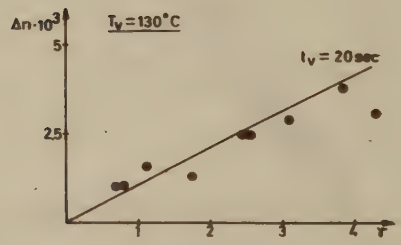

Abb. 17 Doppelbrechung der bei 130°C in 20 sec verstreckten Proben in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Punkte: Meßwerte aus Abb. 12. Durchgezogene Linie: Aus dem zugehörigen Mittelwert der Korrelationsfunktion berechnete mittlere Doppelbrechung.

4.2 Überlegungen zum Elastizitätsmodul

Würde sich das untersuchte Polystyrol beim Dehnen wie ein idealer Kautschuk verhalten, dann könnte man über die mittlere effektive Netzbogenlänge den jeweiligen Elastizitätsmodul (im folgenden kurz Modul genannt) der verstreckten Proben unmittelbar berechnen. Nach K u h n und G r ü n [17] besteht zwischen dem Modul eines idealen Kautschuks E_k und der Netzbogenlänge die Beziehung

$$E_k = \frac{3\nu kT}{L_{eff}} \qquad (4\text{-}3)$$

mit

$$\nu = \frac{\varrho \cdot N_L}{M} \qquad (4\text{-}4)$$

Dabei ist ν die Anzahl der Monomer-Einheiten pro cm^3, k die Boltzmann-Konstante, N_L die Loschmidt-Zahl und M das Molekulargewicht des monomeren Styrols.

Die Messungen der Lösungswärmen hatten aber gezeigt, daß die Innere Energie der Polystyrolproben im hier betrachteten Temperaturbereich beim Dehnen nicht konstant bleibt. Es ist daher zu erwarten, daß der Modul einer gedehnten Polystyrolprobe nicht dem nach Gl. (4-3) berechneten Wert entspricht, sondern zusätzliche Anteile enthält, die von energieelastischen Effekten herrühren.

Insgesamt wird das Verhalten des Polystyrols beim Dehnen im Temperaturgebiet oberhalb der Glastemperatur im wesentlichen von drei molekularen Mechanismen bestimmt. Es sind

1) Die ideale Kautschukelastizität. Wie schon erwähnt, ändert sich die Innere Energie eines idealen Kautschuks beim isothermen Dehnen nicht. Infolgedessen

liefert dieser Mechanismus keinen Beitrag zur Änderung der Inneren Energie und interessiert im Rahmen der Untersuchung der Energieelastizität daher nicht.

2) Eine elastische Verformung, z.B. eine geringe Änderung der Dichte oder eine Verbiegung von Valenzwinkeln, unter Aufnahme von Wärme. Dieser Effekt wurde beobachtet an Festkörpern, insbesondere an Stahl (als Verformung der Gitterpotentiale), aber auch bei der elastischen Dehnung von Polystyrol unterhalb der Glastemperatur [18]. Neuerdings haben F.H. M ü l l e r und W e i m a n n [9] ihn auch bei der Verstreckung von Polycrylat im Bereich bis ca. 70° oberhalb der Glastemperatur gefunden. Diese Art der Energieelastizität, die wir als Festkörperelastizität bezeichnen wollen, bedingt stets eine Erhöhung der Inneren Energie beim Dehnen bzw. eine Verminderung beim Schrumpfen.

3) Eine Umlagerung von gauche-Folgen in trans-Folgen. Bei einer Reihe von Polymeren [19] [20] haben die drei stabilen Positionen der Rotation um die C-C-Bindung unterschiedliche Energieniveaus, d.h. die gestreckte trans-Konfiguration liegt energetisch höher oder niedriger als die beiden gauche-Konfigurationen. Da beim Dehnen eine Anzahl gauche-Folgen in die trans-Stellung übergeht, wird im ersten Fall die Innere Energie der betreffenden Probe beim Verstrecken zunehmen, im zweiten Fall abnehmen. Entsprechend wird sich die Innere Energie beim Schrumpfen im ersten Fall verringern, im zweiten Fall erhöhen.

Die Ergebnisse der Messung der Lösungswärmen zeigen, daß die Innere Energie aller verstreckten Proben beim Schrumpfen zunimmt, sie also in allen Fällen beim Dehnen verringert wor-

den ist. Das läßt nur die Deutung zu, daß die Änderung der Inneren Energie von Polystyrol beim Dehnen überwiegend von der gauche-trans-Umlagerung bestimmt wird, wobei die trans-Konfiguration wie beim Polyäthylen [19] energetisch niedriger liegt als die gauche-Konfiguration. Das wird auch von A d a m [21] und von K a r a s z und Mitarbeitern [22] gefunden. Es ist natürlich möglich, daß außerdem noch Festkörperelastizität auftritt.

Jedem der drei genannten Mechanismen kann man formal einen partiellen Modul zuordnen. Der partielle Modul soll dabei derjenige makroskopisch meßbare Modul sein, den eine Probe besäße, wenn ihr Dehnungsverhalten nur von dem betreffenden Mechanismus allein bestimmt würde.

Die Aussage von H e l l m u t h, K i l i a n und F.H. M ü l l e r [4] war, daß die Korrelationsfunktion nur eine Funktion der Verstrecktemperatur und der Verstreckzeit, nicht aber des Verstreckgrades ist. Das bedeutet, daß die mittlere effektive Netzbogenlänge eines physikalischen Netzwerkes bei Belastung bei einer festen Temperatur T_v nach einer bestimmten Zeit t_v immer den gleichen Wert erreicht. Das Gleiche gilt wegen Gl. (4-3) auch für den partiellen Modul, der dem ideal-kautschukelastischen Mechanismus zugeordnet ist. Die Zeitabhängigkeit dieses Moduls bei fester Temperatur T_v läßt sich beschreiben durch die empirische Beziehung

$$E_k\,(T_v,\, t_v) = E_{o,k}\,(T_v) \cdot \frac{1}{1 + t_v/\tau_k} \qquad (4\text{-}5)$$

Dabei ist $E_{o,k}$ der kautschukelastische Modul zur Zeit t $t_v = 0$, also vor Beginn der Belastung, und τ_k diejenige Zeit, bei der der Modul auf die Hälfte des Ausgangswertes abgesunken ist.

Die Gl. (4-5) enthält nur einen Parameter, die Halbwertszeit τ_K. K u h n [23] hat eine allgemeine Formulierung für die Zeitabhängigkeit des Moduls einer ideal-kautschukelastischen Substanz angegeben, in der der Modul durch eine Summe von zeitabhängigen Exponentialausdrücken beschrieben wird:

$$E_k = \sum_i E_{io,k} \cdot e^{-t_v/\tau_i} \qquad (4\text{-}6)$$

Die τ_i sind dabei die Relaxationszeiten.

Nun haben F.H. M ü l l e r und W e i m a n n [9] aber festgestellt, daß der Modul von chemisch unvernetztem Polyacrylat, dessen Moleküle ebenfalls ein physikalisches Netzwerk bilden, beim isothermen Dehnen mit konstanter Verstreckgeschwindigkeit v_v annähernd proportional zu $\frac{1}{1+\delta}$ absinkt. Eine Berücksichtigung der Ergebnisse von H e l l m u t h, K i l i a n und F.H. M ü l l e r [4] würde auf einen Proportionalitätsfaktor der Form $\frac{1}{1+(c/v_v)\cdot\delta}$ führen, wobei c eine Konstante ist. Dieses Zeitverhalten wird durch die Gl. (4-5) auch richtig wiedergegeben. Es ist nämlich

$$v_v = \frac{l-l_o}{t_v} = \frac{\delta}{t_v} \cdot l_o, \qquad (4\text{-}7)$$

wobei l_o die Anfangslänge der Probe, l ihre jeweilige Länge ist. Daraus folgt:

$$\frac{t_v}{\tau_k} = \frac{l_o}{v_v \cdot \tau_k} \qquad (4\text{-}8)$$

und aus Gl. (4-5) mit Gl. (4-8):

$$E_k = E_{o,k} \cdot \frac{1}{1+\left(\frac{l_o}{v_v \cdot \tau_k}\right)\cdot\delta}, \qquad (4\text{-}9)$$

wobei l_o, V_v und τ_k Konstanten sind.

Das gleiche Zeitverhalten kann aber mit der Gl. (4-6) nur unter Verwendung mehrerer Relaxationszeiten τ_i, also nur mit mehreren Parametern, beschrieben werden. Die speziellere Formulierung in der Form des Potenzgesetzes der Gl. (4-5) führt in vorliegendem Fall also zu einer einfacheren Darstellung der Zeitabhängigkeit des Moduls für den ideal-kautschukelastischen Mechanismus eines physikalischen Netzwerkes als das allgemeine Exponentialgesetz der Gl. (4-6).

4.3 Elastizitätsmodul und Verstreckarbeit

Es lag nun die Vermutung nahe, daß auch der Gesamt-Elastizitätsmodul einer verstreckten Probe einem der Gl. (4-5) entsprechenden Gesetz genorcht. Dabei werden die Größen E_o und τ natürlich andere Werte annehmen als im Falle des ideal-kautschukelastischen Moduls. Wenn das zutrifft, dann kann man auf den Dehnungsvorgang das Hooke'sche Gesetz anwenden:

$$\frac{dK}{q} = E \frac{dl}{l} \qquad (4\text{-}10)$$

Dabei ist K die Dehnungskraft, q der jeweilige Querschnitt der Probe, l ihre Länge. Diese Beziehung gilt nur für infinitesimale Verformungen. Kennt man nun die Abhängigkeit des Moduls von der jeweiligen Probenlänge bzw. vom Dehnungsgrad, dann kann man durch Integration der Gl. (4-10) einen Ausdruck für die Verstreckkraft und durch nochmalige Integration einen solchen für die gesamte an der betrachteten Probe geleistete Verstreckarbeit als Funktion des erreichten Dehnungsgrades erhalten. Dabei wird das Kriterium, ob eine der Gl. (4-5) entsprechende Formulierung

auch für den Gesamtmodul gültig ist, die Übereinstimmung zwischen den berechneten Größen und den Meßergebnissen sein.

Wir wollen also für den Gesamtmodul E versuchsweise ansetzen:

$$E\,(T_v,t_v) = E_o\,(T_v)\cdot \frac{1}{1+t_v/\tau}\,, \qquad (4\text{-}11)$$

wobei τ die Halbwertszeit dieses Moduls ist.

Damit erhält Gl. (4-10) die Form

$$\frac{dK}{q} = E_o\,(T_v)\cdot \frac{1}{1+t_v/\tau}\cdot\frac{dl}{l} \qquad (4\text{-}12)$$

bzw.

$$dK = E_o\,(T_v)\cdot V\cdot \frac{1}{1+t_v/\tau}\cdot\frac{dl}{l^2} \qquad (4\text{-}13)$$

Analog zu Gl. (4-8) ist

$$\frac{t_v}{\tau} = \frac{l_o}{v_v\cdot\tau} \qquad (4\text{-}14)$$

Nun ist bei jedem einzelnen Dehnungsvorgang die Verstreckgeschwindigkeit v_v während der ganzen Verstreckzeit konstant. Das Gleiche gilt, wie die Ergebnisse der Dichtemessungen gezeigt haben, auch für das Volumen der Probe. Ebenso sind natürlich l_o und τ konstant. Setzen wir

$$\frac{l_o}{v_v\cdot\tau} = \beta, \qquad (4\text{-}15)$$

dann wird Gl. (4-13) zu

$$dK = E_o\,(T_v)\cdot V\cdot \frac{1}{1+(\beta\cdot\gamma)}\cdot\frac{dl}{l^2} \qquad (4\text{-}16)$$

Diese Gleichung vereinfacht sich noch, wenn wir als neue Variable das Verstreckverhältnis α mit

$$\alpha = \frac{l}{l_o} = 1 + \gamma \tag{4-17}$$

und

$$dl = l_o \cdot d\alpha \tag{4-18}$$

einführen. Mit den Gln. (4-17) und (4-18) wird Gl. (4-16) zu

$$dK = \frac{E_o\,(T_v) \cdot V}{l_o} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha^2 \cdot (1 - \beta + \beta\alpha)} \tag{4-19}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man die Verstreckkraft K_v:

$$K_v = \int_o^{K_v} dK = \frac{E_o\,(T_v) \cdot V}{l_o} \cdot \int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha^2 \cdot (\beta\alpha - \beta + 1)} \tag{4-20}$$

Diese Integralgleichung hat dieForm

$$J = C_o \int \frac{dx}{x^2 \cdot (ax - a + 1)} \tag{4-21}$$

Bei der Auswertung dieses Integrals sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Fall: $a \neq 1$, d.h. für Gl. (4-20): $\beta \neq 1$

Hierfür liefert die Integraltafel [24)]

$$C_o \int \frac{dx}{x^2(ax - a + 1)} = -\frac{C_o}{(1-a)^2 x} \cdot \left(1 - a + ax \cdot \ln \frac{x}{ax - a + 1}\right) + C_1 \tag{4-22}$$

Wenden wir Gl. (4-22) auf Gl. (4-20) an, so erhalten wir

für die Verstreckkraft den Ausdruck

$$K_v = \frac{E_o\,(T_v)\cdot q_o}{1-\beta}\cdot\left(1-\frac{1}{\alpha}-\frac{\beta}{1-\beta}\cdot\ln\frac{\alpha}{\beta\alpha-\beta+1}\right);\ \beta \neq 1 \qquad (4\text{-}23)$$

Dabei ist q_o der Anfangsquerschnitt der Probe.

2. Fall: a = 1, d.h. für Gl. (4-20): $\beta = 1$

In diesem Fall vereinfacht sich Gl. (4-21) zu

$$J = C_o \int \frac{dx}{x^3} \qquad (4\text{-}24)$$

Die Integration der Gl. (4-20) ist nun sehr einfach durchzuführen und ergibt

$$K_v = \frac{E_o\,(T_v)\cdot q_o}{2}\cdot\left(1-\frac{1}{\alpha^2}\right) \quad \text{für } \beta = 1 \qquad (4\text{-}25)$$

Aus den Gln. (4-23) und (4-25) können wir nun durch nochmalige Integration die gesamte während eines Verstreckvorganges aufgewendete spezifische Verstreckarbeit $\frac{A_v}{m}$ berechnen. +) Diese ist gegeben durch

$$\frac{A_v}{m} = \frac{1}{\bar{m}}\cdot\int_{l_o}^{l} K_v\, dl \qquad (4\text{-}26)$$

bzw.

$$\frac{A_v}{m} = \frac{1}{\rho\cdot q_o}\cdot\int_{1}^{\alpha} K_v\, d\alpha \qquad (4\text{-}27)$$

+) Wir wollen hier annehmen, daß beim Verstrecken Arbeit nur gegen elastische Kräfte geleistet wird. Eine Abschätzung[9] möglicher Reibungsanteile ergab, daß diese vernachlässigbar klein sind.

Mit Gl. (4-27) erhält man aus Gl. (4-23) für den Fall $\beta \neq 1$:

$$\frac{A_v}{m} = \frac{E_o\,(T_v)}{\varrho\cdot(1-\beta)}\cdot\left\{(\alpha-1) + \left[1 + \frac{\beta\alpha}{1-\beta}\right]\cdot \ln\frac{\beta\alpha-\beta+1}{\alpha}\right\};\ \beta \neq 1 \qquad (4\text{-}28)$$

und aus Gl. (4-25) für den Fall $\beta = 1$:

$$\frac{A_v}{m} = -\frac{E_o\,(T_v)}{2\varrho}\cdot\left(\gamma - \frac{\gamma}{1+\gamma}\right) \qquad \text{für } \beta = 1 \qquad (4\text{-}29)$$

Die Gln. (4-28) und (4-29) geben an, welche spezifische Arbeit insgesamt aufzuwenden ist, wenn eine einzelne Probe mit einer bestimmten, konstanten Verstreckgeschwindigkeit auf den Verstreckgrad γ gedehnt wird. Wir wollen aber nicht solche Proben miteinander vergleichen, die mit gleicher Verstreckgeschwindigkeit, sondern solche, die in gleicher Zeit, aber mit unterschiedlichen Verstreckgeschwindigkeiten, auf verschiedene Verstreckgrade gedehnt wurden. Wir müssen also in der Gl. (4-28) statt der Verstreckgeschwindigkeit v_v wieder die Verstreckzeit t_v einführen; die Gl.(4-29) dagegen enthält die Größe v_v nicht und braucht daher auch nicht umgeformt zu werden.

Aus den Gln. (4-14) und (4-15) folgt

$$\beta = \frac{t_v}{\tau\cdot\gamma} \qquad (4\text{-}30)$$

Mit der Abkürzung

$$\vartheta = \frac{t_v}{\tau} \qquad (4\text{-}31)$$

wird Gl. (4-30) zu

$$\beta = \frac{\gamma}{\vartheta} \qquad (4\text{-}32)$$

Setzen wir Gl. (4-32) in Gl. (4-28) ein, so erhalten wir nach einigen Umformungen für den Fall $\beta \neq 1$, d.h. $\vartheta \neq \gamma$:

$$\frac{A}{m}(T_v, t_v, \gamma) = \frac{E_o(T_v)}{\varrho} \cdot \left\{ \left(\frac{\gamma}{\gamma - \vartheta} \right)^2 \cdot \left[\gamma - \vartheta + (1+\vartheta) \cdot \ln \frac{1+\vartheta}{1+\gamma} \right] \right\} \quad (4\text{-}33)$$

Für den Fall $\beta = 1$, d.h. $\vartheta = \gamma$ gilt

$$\frac{A}{m}(T_v, t_v, \gamma) = \frac{E_o(T_v)}{2\varrho} \cdot \left(\gamma - \frac{\gamma}{1+\gamma} \right) \quad (4\text{-}29)$$

Die Gln. (4-33) und (4-29) beschreiben die spezifische Verstreckarbeit einer Probe als Funktion der Verstrecktemperatur, der Verstreckzeit und des jeweils erreichten Verstreckgrades. Sie enthalten außerdem noch zwei Parameter, nämlich E_o und τ, die jedoch auf Grund ihrer Definition nicht vom Verstreckgrad, sondern nur von der Verstrecktemperatur abhängen. Die jeweiligen Werte für E_o und τ können wir aber aus den Meßdaten berechnen. Da bei den Verstrecktemperaturen $T_v = 112^oC$ und $T_v = 124^oC$ jeweils Meßreihen bei zwei verschiedenen Verstreckzeiten durchgeführt wurden, erhalten wir für beide Temperaturen für jeden Verstreckgrad jeweils zwei Gleichungen, aus denen dann die beiden unbekannten Größen E_o und τ bestimmt werden können.

Wenn nun der Ansatz der Gl. (4-11) für den Gesamtmodul gültig ist, dann müssen die Gln. (4-33) und (4-29) mit für einen einzigen Verstreckgrad berechneten Werten von E_o und τ alle Meßwerte bei der jeweiligen Verstrecktemperatur beschreiben, d.h. auch bei allen anderen Verstreckgraden müssen dann die nach Gl. (4-33) bzw. (4-29) berechneten Werte mit den gemessenen übereinstimmen.

Die mit Hilfe der Gln. (4-33), (4-29) und (4-11) berechneten Werte von $E_o(T_v)$, $\tau(T_v)$ und $E(T_v, t_v)$ sind in der Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

a) Gesamtmodul

T_v / °C	τ / sec	$E_o(T_v)$ / kp·cm^{-2}	$E(T_v, 20\ sec)$ / kp·cm^{-2}	$E(T_v, 180\ sec)$ / kp·cm^{-2}
112	20	25.50	12.75	2.55
124	20	6.20	3.10	0.62
130	20	2.80	1.40	0.28

b) Kautschukelastischer Modul

T_v / °C	τ_k / sec	$E_{o,k}(T_v)$ / kp·cm^{-2}	$E_k(T_v, 20\ sec)$ / kp·cm^{-2}	$E_k(T_v, 180\ sec)$ / kp·cm^{-2}
112	258	13.20	12.25	7.78
124	243	4.18	3.86	2.40
130	250	2.53	2.34	1.47

Zum Vergleich sind auch die aus den Gln. (4-3) und (4-5) berechneten entsprechenden Werte für den ideal-kautschukelastischen Mechanismus mitaufgeführt. Da sich sowohl für τ wie auch für τ_k bei T_v = 112°C und T_v = 124°C jeweils nahezu die gleichen Werte ergaben, nahmen wir an, daß diese Werte auch für T_v = 130°C zutreffen, die Halbwertszeiten im betrachteten Temperaturgebiet also konstant sind. Dadurch konnten auch die Moduln bei 130°C berechnet werden, denn bei dieser Temperatur waren ja nur bei einer Ver-

streckzeit Messungen durchgeführt worden. Die der Verstreckzeit t_v = 180 sec zugeordneten Moduln sind nur der Vollständigkeit halber mitangegeben.

Den Vergleich zwischen den nach den Gln. (4-33) und (4-29) berechneten spezifischen Verstreckarbeiten und den gemessenen Werten zeigen die Abb. 18-20. Für alle fünf Meßreihen stimmen berechnete und gemessene Werte gut überein. Damit ist sichergestellt, daß der Gesamt-Elastizitätsmodul einer verstreckten Probe durch den Ansatz der Gl. (4-11) dargestellt werden kann und somit hinsichtlich der Zeitabhängigkeit dem gleichen Gesetz gehorcht wie der Elastizitätsmodul für den ideal-kautschukelastischen Mechanismus.

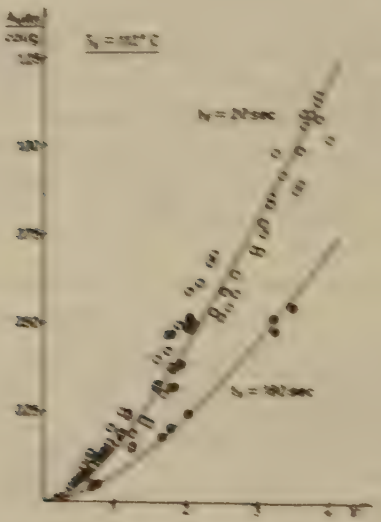

Abb. 18 Spezifische Verstreckarbeit in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 112°C. Parameter ist die Verstreckzeit. Punkte: Meßwerte aus Abb. 2. Durchgezogene Linien: Nach Gl. (4-33) bzw. (4-29) berechnete spezifische Verstreckarbeit.

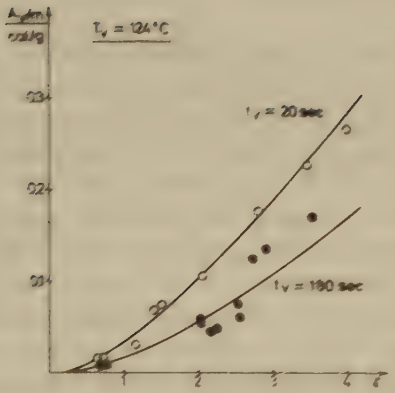

Abb. 19 Spezifische Verstreckarbeit in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 124°C. Parameter ist die Verstreckzeit. Punkte: Meßwerte aus Abb. 3. Durchgezogene Linien: Nach Gl. (4-33) bzw. (4-29) berechnete spezifische Verstreckarbeit.

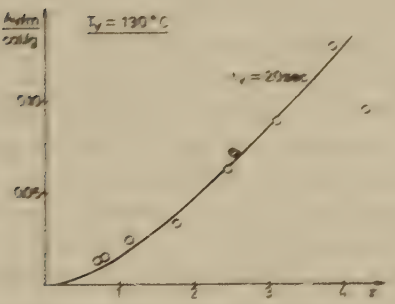

Abb. 20 Spezifische Verstreckarbeit in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 130°C und die Verstreckzeit 20 sec. Punkte: Meßwerte aus Abb. 4. Durchgezogene Linie: Nach Gl. (4-33) bzw. (4-29) berechnete spezifische Verstreckarbeit.

4.4 Reversibel gespeicherte Verstreckarbeit

Man kann nun, wenn man den Gesamtmodul einer verstreckten Probe kennt, auch denjenigen Arbeitsbetrag berechnen, der in der verstreckten Probe reversibel gespeichert ist. Es wurde schon gesagt, daß beim isothermen Dehnen eines physikalischen Netzwerkes die mittlere Netzbogenlänge unter Belastung ständig zunimmt; das bedeutet aber, daß die Zahl der physikalischen Vernetzungspunkte unter Belastung mit der Zeit immer geringer wird. Nun werden aber jedesmal, wenn sich eine solche Vernetzungsstelle öffnet, schon gedehnte Netzbögen in den Ausgangszustand oder in einen weniger gedehnten Zustand zurückgleiten, wobei sie die in ihnen gespeicherte Dehnungsarbeit in Form von Dissipationswärme an die Umgebung abgeben. Ebenso können sich während des Dehnens auch die energieelastischen Mechanismen verhalten, indem beispielsweise schon leicht verformte Valenzwinkel wieder in ihre Gleichgewichtslage zurückspringen, wobei sie ebenfalls die in ihnen infolge der Auslenkung gespeicherte Arbeit als Wärme dissipieren. Der Anteil der insgesamt an der Probe geleisteten Verstreckarbeit, der noch vor Beendigung des Dehnungsvorganges als Wärme an die Umgebung abgegeben wird, ist die schon im Abschn. 2.3 erwähnte dissipative Arbeit. Der Betrag der am Ende des Dehnungsvorganges noch in der Probe reversibel gespeicherten Arbeit hängt somit davon ab, wie groß der Anteil der gedehnten Netzbögen und der im anisotropen Zustand befindlichen energieelastischen Einzelmechanismen in der Probe zu diesem Zeitpunkt noch ist. Mit anderen Worten: die reversibel gespeicherte Arbeit ist eine Funktion desjenigen Gesamt-Elastizitätsmoduls, den die Probe am Ende des Verstreckvorganges noch besitzt. Umgekehrt kann man auch sagen: hätte sich der Modul der Probe während der Dehnung nicht geändert, dann wäre die gesamte Dehnungsarbeit auch reversibel in der Probe gespeichert worden.

Die in der Probe reversibel gespeicherte Arbeit ist demnach diejenige Arbeit, die man an der Probe hätte leisten müssen, wenn sie während der gesamten Dehnungszeit den konstanten End-Elastizitätsmodul $E\ (T_v,t_v)$ besessen hätte. Die in diesem Fall erforderliche reversible Dehnungskraft können wir aber nach Gl. (4-10) berechnen:

$$\frac{dK}{q} = E\ (T_v,t_v)\cdot\frac{dl}{l} \tag{4-10}$$

bzw.

$$dK = E\ (T_v,t_v)\cdot V\cdot\frac{dl}{l^2} \tag{4-34}$$

$E\ (T_v,t_v)$ ist hier, wie schon gesagt, als Konstante zu behandeln. Da das Volumen V der Probe beim Dehnen ebenfalls konstant bleibt, ergibt die Integration der Gl. (4-34):

$$K_{rev} = \int_o^K dK = E\ (T_v,t_v)\cdot V\cdot\int_o^1 \frac{dl}{l^2} \tag{4-35}$$

$$= E\ (T_v,t_v)\cdot q_o\cdot\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right) \tag{4-36}$$

Dabei ist q_o wieder der Anfangsquerschnitt der Probe.

Durch nochmalige Integration erhalten wir aus Gl. (4-36) die reversibel gespeicherte spezifische Verstreckarbeit A_{rev}/m. Analog zu Gl. (4-27) ist

$$\frac{A_{rev}}{m} = \frac{1}{\varrho\cdot q_o}\int_1^a K_{rev}\cdot d\alpha \tag{4-37}$$

so daß sich mit Gl. (4-36) ergibt:

$$\frac{A_{rev}}{m} = \frac{E\ (T_v,t_v)}{\varrho}\cdot\left[(\alpha-1)-\ln\alpha\right] \tag{4-38a}$$

bzw.

$$\frac{A_{rev}}{m} = \frac{E(T_v,t_v)}{\varrho}\cdot\left[\gamma-\ln(1+\gamma)\right] \tag{4-38b}$$

Man erhält also recht einfache Ausdrücke für die Abhängigkeit der reversiblen Verstreckkraft und der reversiblen spezifischen Verstreckarbeit vom Verstreckgrad γ bzw. vom Verstreckverhältnis α. Wie schon dargelegt, sind K_{rev} und A_{rev} rein fiktive Größen. Wir können aber mit diesen Größen ein physikalisches Netzwerk so beschreiben, als ob es ein chemisches Netzwerk wäre, dessen konstante Vernetzungsdichte (bzw. mittlere Netzbogenlänge) genau derjenigen des physikalischen Netzwerkes am Ende des Dehnungsvorganges entspricht und in dem keinerlei dissipative Vorgänge geschehen.

Einen Vergleich zwischen der nach Gl. (4-33) bzw. (4-29) berechneten gesamten spezifischen Dehnungsarbeit und der nach Gl. (4-38) berechneten reversiblen spezifischen Verstreckarbeit zeigen die Abb. 21 und 22. Dort sind für zwei Verstrecktemperaturen beide Größen für die Verstreckzeit 20 sec in Abhängigkeit vom Verstreckgrad aufgetragen. Man sieht, daß die Differenz beider Werte, die dissipative Arbeit A_{diss}, mit dem Verstreckgrad anwächst. Das war auch zu erwarten, weil in einem Netzbogen, der z.B. nach der Zeit t_o durch Öffnen einer Vernetzungsstelle in seine Ausgangslage zurückgleitet, um so mehr Arbeit gespeichert ist, je größer der bis zu diesem Zeitpunkt erreichte Dehnungsgrad dieses Netzbogens ist. Bei einem hohen Dehnungsgrad war daher in den einzelnen, während des Verstreckvorganges zurückgeglittenen Netzbögen im Mittel mehr Arbeit gespeichert als bei einem niedrigeren Dehnungsgrad.

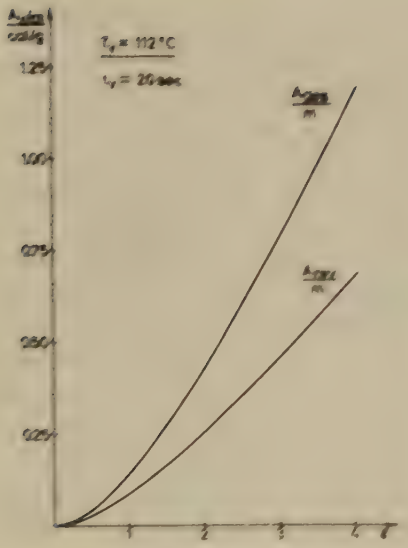

Abb. 21

Gesamte spezifische Verstreckarbeit A_{ges}/m (berechnet nach Gl. (4-33) bzw. (4-29)) und spezifische reversibel gespeicherte Verstreckarbeit A_{rev}/m (berechnet nach Gl. (4-38)) in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 112°C und die Verstreckzeit 20 sec.

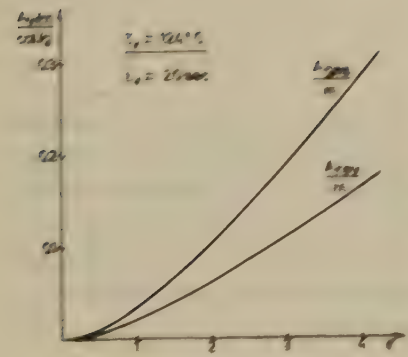

Abb. 22

Gesamte spezifische Verstreckarbeit A_{ges}/m (berechnet nach Gl. (4-33) bzw. (4-29)) und spezifische reversibel gespeicherte Verstreckarbeit A_{rev}/m (berechnet nach Gl. (4-38)) in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 124°C und die Verstreckzeit 20 sec.

4.5 Berechnung des gauche-Anteils

Wir können, wie im vorigen Abschnitt dargestellt wurde, die zum Dehnen einer Probe erforderliche reversible Verstreckkraft durch den Verstreckgrad und die jeweiligen Verstreckbedingungen beschreiben. Damit ist nun auch eine Aussage darüber möglich, in welchem Maße die beiden energieelastischen Mechanismen, die gauche-trans-Umlagerung und die Festkörper-Elastizität, an der Änderung der Inneren Energie beteiligt sind. Man kann nämlich, wenn man die reversible Verstreckkraft kennt, den Beitrag der gauche-trans-Umlagerung zur Differenz zwischen der Inneren Energie einer verstreckten und der einer unverstreckten Probe berechnen. V o l k e n s t e i n [25] hat eine Beziehung angegeben, die den mittleren relativen Anteil der gauche-Folgen eines einzelnen Kettenmoleküls als Funktion der jeweiligen Temperatur, der anliegenden äußeren Kraft und der Energiedifferenz zwischen der trans- und der gauche-Konfiguration beschreibt:

$$\frac{N_g}{N} = \frac{w^2}{\sinh^2 a + w^2 + \cosh a \cdot \sqrt{\sinh^2 a + w^2}} \qquad (4\text{-}39)$$

mit

$$w = e^{-\Delta F'/kT} \qquad (4\text{-}40)$$

und

$$a = \frac{f_K \cdot l_m}{k \cdot T} \qquad (4\text{-}41)$$

Dabei ist N_g die Anzahl der gauche-Folgen, N die Gesamtzahl aller Folgen, $\Delta F'$ die Differenz der Freien Energien von trans- und gauche-Konfiguration pro Monomereinheit, k die Boltzmann-Konstante, T die jeweilige Temperatur, f_K die anliegende reversible Kraft in Richtung des End- zu End-Abstandes des Kettenmoleküls und l_m die Länge einer Monomereinheit des Kettenmoleküls.

Die Gln. (4-39) bis (4-41) gelten für ein einzelnes Kettenmolekül, d.h. in unserem Fall für einen einzelnen Netzbogen. Eine makroskopische Probe besteht nun aus einer großen Anzahl von Netzbögen, für die jedoch im Mittel die Temperatur, die anliegende Kraft und natürlich auch die Größe $\Delta F'$ jeweils gleiche Werte besitzen. Infolgedessen beschreiben die Gln. (4-39) bis (4-41) auch den mittleren relativen Anteil der gauche-Folgen in der ganzen betrachteten Probe, sofern man den Einfluß der - durch die dichte Packung der Moleküle verursachten - intermolekularen Wechselwirkungen auf die reversible Dehnungskraft vernachlässigen kann.

Aus den Meßergebnissen können wir nicht die Kraft pro Netzbogen, sondern nur die an der Probe insgesamt angreifende Kraft berechnen. Die Kraft pro Netzbogen können wir aber daraus aufgrund folgender Überlegung erhalten:

Belastet man μ gleiche elastische Federn, die in einer Reihe hintereinander angeordnet sind, mit einem Gewicht p, so wirkt auf jede einzelne Feder die Gesamtkraft $p \cdot g$ (g = Erdbeschleunigung). Liegen die μ Federn jedoch parallel, so greift an jeder Feder nur der μ-te Teil der Gesamtkraft an. Die einzelnen Netzbögen eines physikalischen Netzwerkes stellen nun hinsichtlich ihres Dehnungsverhaltens solche elastischen Federn dar. Sie liegen im Netzwerk teils in Reihe, teils parallel zueinander. Vereinfacht können wir uns also eine Probe, deren Moleküle ein physikalisches Netzwerk bilden, repräsentiert denken durch ein kubisches Gitter aus elastischen Federn, dessen Gitterpunkte die physikalischen Vernetzungspunkte sind. Abb. 23a zeigt einen Schnitt durch ein solches Gitter. Die Raumdiagonalen der Elementarzellen mögen parallel zur z-Achse und in der Zeichenebene bzw. in einer dazu paral-

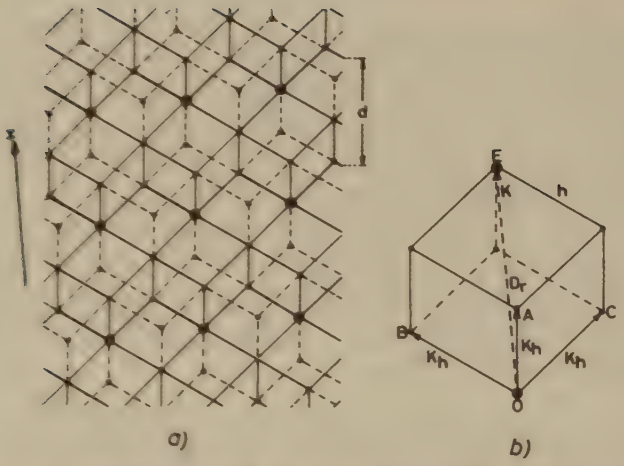

Abb. 23 Kubisches Gitter aus elastischen Federn als Ersatzmodell eines physikalischen Netzwerkes.

a) Schnitt durch das Gitter. Die Raumdiagonalen der Elementarzellen liegen in z-Richtung. Dicker gezeichnete Punkte: In der Zeichenebene liegende Gitterpunkte. Näheres s. Text.

b) Eine Elementarzelle des Gitters. K = anliegende Kraft; h = Kantenlänge; D_r = OE = Raumdiagonale; K_h = OA = OB = OC = Komponenten von K in Längsrichtung der Kanten der Elementarzelle.

lelen Ebene liegen. Wir wollen annehmen, daß die elastischen Federn alle untereinander gleich sind, insbesondere also im ungedehnten Zustand die Länge h besitzen. Das bedeutet im molekularen Bild, daß wir allen Netzbögen formal die Eigenschaften des mittleren Netzbogens der be-

trachteten Probe zuordnen wollen. Wir können uns nun dieses Ersatzgitter senkrecht zur z-Achse zerlegt denken in eine Anzahl gleicher zickzackförmiger Schichten. Die Schichten haben an jeder Stelle dieselbe Dicke d; diese ist gleich der Länge der Raumdiagonalen einer Elementarzelle. Da die Kantenlänge der Elementarzelle der Federlänge h entspricht, ist

$$d = h \cdot \sqrt{3} \tag{4-42}$$

Greift eine äußere Kraft K in z-Richtung am Netzwerk an, so wirkt auf jede Schicht die gleiche Kraft K, da ja alle Schichten in bezug auf K in Reihe liegen. Innerhalb einer Schicht wiederum liegen im Mittel jeweils drei Federn in Reihe. Ist N_f die Gesamtzahl der Federn in einer Schicht, dann ist die mittlere Anzahl der zueinander parallel liegenden Federreihen gleich $N_f/3$. Da ja auf alle in Reihe liegenden Federn jeweils die gleiche Kraft wirkt, ergibt sich somit für die Kraft pro Einzelfeder:

$$K_K = \frac{K}{N_f/3} \tag{4-43}$$

Es interessiert hier aber nicht die an einer einzelnen Feder insgesamt angreifende Kraft, sondern nur ihre Komponente in Längsrichtung der Feder. Da wir angenommen haben, daß die Kraft in Richtung der Raumdiagonalen der Elementarzelle des Ersatzgitters angreift, bilden (vergl. Abb. 23b) die Längsachsen aller Federn mit der Kraftrichtung den gleichen Winkel. Das bedeutet aber, daß die Komponente der Kraft in Längsrichtung einer jeden Feder den gleichen Betrag, nämlich

$$K_h = \frac{K}{\sqrt{3}} \tag{4-44}$$

besitzt. Damit ergibt sich für die Kraft f_K, die auf jede

einzelne Kette in deren Längsrichtung wirkt:

$$f_K = \frac{K_h}{N_f/3} \tag{4-45}$$

bzw. mit Gl. (4-44):

$$f_K = \frac{K \cdot \sqrt{3}}{N_f} \tag{4-46}$$

Wir wollen annehmen, daß die Dichte der Federn überall im Mittel den gleichen Wert ϱ_K hat. Dann ist die Anzahl der Federn in einer Schicht

$$N_f = \varrho_K \cdot q_o \cdot d, \tag{4-47}$$

wobei q_o der Querschnitt der Schicht senkrecht zur z-Achse ist, wenn das Netzwerk sich im ungedehnten Zustand befindet. Mit Gl. (4-42) wird Gl. (4-47) zu

$$N_f = \varrho_K \cdot q_o \cdot h \cdot \sqrt{3} \tag{4-48}$$

Aus den Gln. (4-46) und (4-48) erhält man schließlich für die Kraft pro einzelne Feder in deren Längsrichtung:

$$f_K = \frac{K}{\varrho_K \cdot q_o \cdot h} \tag{4-49}$$

Übertragen wir die Gl. (4-49) auf das reale physikalische Netzwerk und damit auf die makroskopische Probe, dann wird f_K die Kraft pro Netzbogen, K die reversible Verstreckkraft K_{rev} und q_o der Anfangsquerschnitt der Probe. Die Gleichgewichtslänge eines Netzbogens im ungedehnten Zustand ist [26]

$$h = l_m \cdot \sqrt{L_{eff}} \tag{4-50}$$

ϱ_K ist jetzt die Netzbogendichte und gegeben durch

$$\varrho_K = \frac{\nu}{\overline{L_{eff}}} \tag{4-51}$$

wobei ν, die Anzahl der Monomer-Einheiten pro cm^3, schon durch Gl. (4-4) definiert wurde. Aus den Gln. (4-49), (4-50) und (4-51) ergibt sich dann für die Kraft pro Netzbogen:

$$f_K = \frac{K_{rev} \cdot \overline{L_{eff}}}{\nu \cdot q_o \cdot l_m \cdot \sqrt{\overline{L_{eff}}}} = \frac{K_{rev} \cdot \sqrt{\overline{L_{eff}}}}{\nu \cdot q_o \cdot l_m} \tag{4-52}$$

Setzen wir nun Gl. (4-52) in Gl. (4-41) ein, so erhalten wir:

$$a = \frac{K_{rev} \cdot \sqrt{\overline{L_{eff}}}}{q_o \cdot \nu \cdot k \cdot T} \tag{4-53}$$

und mit dem Ausdruck für K_{rev} aus Gl. (4-36):

$$a = \frac{E\,(T_v, t_v) \cdot \sqrt{\overline{L_{eff}}}}{\nu \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \tag{4-54}$$

Wir wollen ebenso wie V o l k e n s t e i n [25] annehmen, daß die Entropieänderung bei der Umlagerung einer gauche-Folge in die trans-Stellung zu vernachlässigen ist. Dann wird die Differenz der Freien Energien beider Konfigurationen näherungsweise gleich der Differenz ihrer Inneren Energien, d.h. Gl. (4-40) wird zu

$$w = e^{-\Delta E'/kT}\,, \tag{4-55}$$

bzw. wenn die Energiedifferenz zwischen trans und gauche nicht in Energie pro Monomer-Einheit ($\Delta E'$), sondern in

Energie pro Grund-Mol (ΔE) angegeben wird, zu

$$w = e^{-\Delta E/N_L kT} \qquad (4\text{-}56)$$

Dabei ist N_L die Loschmidt-Zahl.

Den relativen Anteil der gauche-Folgen einer Probe können wir also mit Hilfe der Gln. (4-39), (4-54) und (4-56) aus den Meßdaten bestimmen, wobei wir allerdings den Wert für ΔE aus der Literatur entnehmen müssen. Damit können wir aber auch berechnen, wie sich die Innere Energie der betrachteten Probe ändert, wenn einige gauche-Folgen in die trans-Stellung oder einige trans-Folgen in die gauche-Stellung übergehen, d.h. wenn sich der Anteil der gauche-Folgen ändert. Bezeichnen wir den Ausgangszustand mit I, den Endzustand mit II, so gilt für die durch die gauche-trans-Umlagerung bewirkte Änderung der Inneren Energie ΔU_{g-t}:

$$\left(\frac{\Delta U_{g-t}}{m}\right)_{I \rightarrow II} = \left[\left(\frac{N_g}{N}\right)_I - \left(\frac{N_g}{N}\right)_{II}\right] \cdot \frac{\Delta E}{M} \qquad (4\text{-}57)$$

wobei M das Molekulargewicht des monomeren Styrols ist. Wählen wir als Zustand I den isotropen, als Zustand II den verstreckten Endzustand, dann beschreibt Gl. (4-57) die gesamte, beim Dehnen bzw. Schrumpfen der betrachteten Probe infolge der gauche-trans-Umlagerung auftretende Energiedifferenz. +)

+) Gl. (4-57) kann wegen der ihr zugrundeliegenden Näherungen nur als eine vorläufige Abschätzung betrachtet werden.

4.6 Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Differenzen der Inneren Energien

Wenn wir die nach Gl. (4-57) berechneten Differenzen der Inneren Energien vergleichen mit den gemessenen Werten, dann können wir feststellen, wie groß der Anteil der berechneten trans-gauche-Energiedifferenz an der gesamten (gemessenen) Differenz zwischen der Inneren Energie einer verstreckten und der einer unverstreckten Probe ist. Außerdem können wir dadurch in gewisser Weise prüfen, ob der aus der Literatur entnommene Wert für ΔE richtig ist: Es wurde schon dargelegt, daß die Änderung der Inneren Energie durch zwei Mechanismen, nämlich die gauche-trans-Umlagerung und die Festkörperelastizität, verursacht werden kann. Der erste Mechanismus bewirkt beim Schrumpfen eine Wärmeaufnahme, der zweite eine Wärmeabgabe. Das bedeutet, daß die von der Probe beim Schrumpfen tatsächlich aufgenommene Wärmemenge im allgemeinen kleiner als die der gauche-trans-Umlagerung entsprechende Wärmemenge, höchstens aber genauso groß wie diese sein wird. Mit anderen Worten: Die nach Gl. (4-57) berechnete Änderung der Inneren Energie kann in keinem Fall kleiner sein als die kalorimetrisch gemessene Energiedifferenz. Es kann also nur ein solcher Wert für ΔE richtig und physikalisch sinnvoll sein, mit dem diese Bedingung für alle Meßreihen erfüllt wird.

Als Differenz der Energieniveaus von trans und gauche wird von A d a m [21] 2kcal/Mol, von K a r a s z und Mitarbeitern [22] 1-3kcal/Mol angegeben. Für die Ausrechnung setzten wir daher ΔE = 2kcal/Mol. Das Molekulargewicht des Styrols ist M_{Styrol} = 104.4; damit ergibt sich nach Gl. (4-4) für die Zahl der Monomer-Einheiten pro cm^3:

$$v = 6.06 \cdot 10^{21}\ cm^{-3}.$$

In Tab. 7 haben wir für alle fünf Meßreihen die jeweiligen relativen gauche-Anteile für die Verstreckgrade $\gamma = 0$ und $\gamma = 4$ aufgeführt. Man erkennt, daß selbst im ungedehnten Zustand nur etwa jede 12. bis 15. Folge eine gauche-Folge ist, die Ketten also bei den betrachteten Temperaturen noch weitgehend gestreckt sind.

Tabelle 7

T_v / °C	t_v / sec	$(N_g/N)\cdot 10^2$ $\gamma=0$	$\gamma=4$
112	20	6.75	1.35
112	180	6.75	4.71
124	20	7.27	3.74
124	180	7.27	6.74
130	20	7.50	5.62

Den Vergleich zwischen den gemessenen und den nach Gl. (4-57) unter Verwendung der Gln. (4-39), (4-54) und (4-56) berechneten Werten zeigen die Abb. 24-26. Man sieht, daß bei der Verstrecktemperatur 112°C für die Verstreckzeit 20 sec die gemessenen Differenzen der Inneren Energien noch deutlich unter den berechneten liegen. Die tatsächliche Energieänderung ist dort also geringer, als sie dem gauche-trans-Mechanismus zufolge sein müßte. Das heißt, in den Proben dieser Meßreihe ist ein merklicher Energiebetrag über den Mechanismus der Festkörperelastizität gespeichert; diese Energie wird beim Schrumpfen als

Wärme an die Umgebung abgegeben. Für die Verstreckzeit 180 sec fallen Messung und Rechnung jedoch zusammen. Die über den Mechanismus der Festkörperelastizität gespeicherte Energie ist in diesem Falle schon so weit abgebaut, daß sie nicht mehr meßbar ist. Bei den Verstrecktemperaturen 124°C und 130°C stimmen Messung und Rechnung selbst bei der Verstreckzeit 20 sec schon überein. Die Festkörperelastizität ist hier also überhaupt nicht mehr nachweisbar.

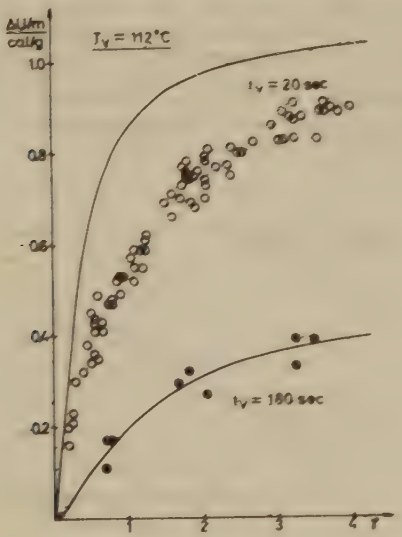

Abb. 24 Differenz zwischen der Inneren Energie der bei 112°C verstreckten Proben und der der entsprechenden Vergleichsprobe, bezogen auf die Masseneinheit, in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit. Punkte: Meßwerte aus Abb. 7. Durchgezogene Linien: Nach Gl. (4-57) berechnete Werte.

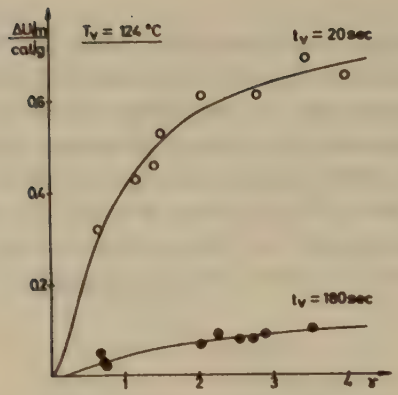

Abb. 25 Differenz zwischen den Inneren Energien der bei 124°C verstreckten Proben und der der entsprechenden Vergleichsprobe, bezogen auf die Masseneinheit, in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Parameter ist die Verstreckzeit. Punkte: Meßwerte aus Abb. 8. Durchgezogene Linien: Nach Gl. (4-57) berechnete Werte.

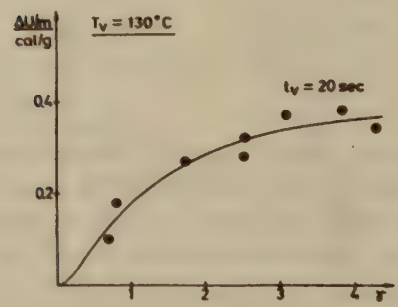

Abb. 26 Differenz zwischen den Inneren Energien der bei 130°C in 20 sec verstreckten Proben und der der entsprechenden Vergleichsprobe, bezogen auf die Masseneinheit, in Abhängigkeit vom Verstreckgrad. Punkte: Meßwerte aus Abb. 9. Durchgezogene Linie: Nach Gl. (4-57) berechnete Werte.

In der Darstellung der partiellen Elastizitätsmoduln bedeutet das: Dem Mechanismus der Festkörperelastizität des Polystyrols sind ein stark temperaturabhängiger Anfangsmodul und eine sehr kleine Halbwertszeit des Moduls zuzuordnen. Der Vergleich der beiden Meßreihen (112°, 20 sec) und (124°, 20 sec) zeigt, daß die Festkörperelastizität im ersten Fall noch deutlich meßbar, im zweiten Fall, also bei einer nur um 12° höheren Temperatur, schon nicht mehr erfaßbar ist. Der Modul, und damit der Anfangsmodul, ändert sich also - zumindest in der Nähe der Glastemperatur - sehr stark mit der Temperatur. Betrachtet man die beiden Meßreihen (112°, 20 sec) und (112°, 180 sec), so erkennt man, daß im Gegensatz zu gauche-trans-Energie und ideal-kautschukelastischer Energie die über dem Mechanismus der Festkörperelastizität gespeicherte Energie nach 160 sec schon soweit abgebaut ist, daß sie nicht mehr meßbar ist. Daraus folgt, daß die Halbwertszeit des Festkörper-Elastizitätsmoduls wesentlich kleiner sein muß als die derjenigen Moduln, die den beiden anderen Mechanismen zuzuordnen sind. Das ergibt sich auch aus einem Vergleich der in der Tab. 6 aufgeführten Halbwertszeiten des Gesamtmoduls $E(T_v,t_v)$ und des ideal-kautschukelastischen Moduls $E_k(T_v,t_v)$. Der Gesamtmodul besitzt eine viel kleinere Halbwertszeit als der in ihm enthaltene partielle Modul der Kautschukelastizität. Das ist nur so zu erklären, daß der Festkörperelastizitätsmodul wiederum eine noch wesentlich kleinere Halbwertszeit besitzt als der Gesamtmodul.

Der Modul des gauche-trans-Mechanismus verhält sich dagegen mehr wie der ideal-kautschukelastische Modul, d.h. sein Anfangswert ist nicht so stark temperaturabhängig wie der Festkörperelastizitätsmodul, und er klingt auch langsamer ab als dieser. Die Tab. 6 zeigt jedoch, daß der gauche-

trans-Modul negative Werte annehmen muß, da bei 124°C und bei 130°C, wo der Einfluß der Festkörperelastizität nach Ablauf der hier betrachteten Verstreckzeiten schon vernachlässigbar ist, der Gesamtmodul kleiner ist als der ideal-kautschukelastische Modul. Das bedeutet, daß man beim Dehnen, was den gauche-trans-Mechanismus betrifft, Arbeit gewinnt; dieser Befund stimmt mit einer entsprechenden Aussage von V o l k e n s t e i n [27] überein.

Wir hatten bei der Berechnung der infolge der gauche-trans-Umlagerung auftretenden Änderung der Inneren Energie für den Unterschied zwischen den Energieniveaus von gauche- und trans-Konfiguration den Wert $\Delta E = 2$ kcal/Mol zugrundegelegt. Man sieht, daß mit diesem Wert für ΔE die gemessene Differenz zwischen den Inneren Energien einer verstreckten und einer unverstreckten Probe in all den Fällen genau wiedergegeben wird, wo die Festkörperelastizität vernachlässigbar ist. Wir können daher annehmen, daß mit diesem Wert auch das molekulare Verhalten der Rotation um die C-C-Bindung richtig beschrieben wird. Es zeigt sich aber andererseits, daß durch den Vergleich der gemessenen mit den berechneten Energiedifferenzen der wahre Wert für ΔE sehr genau bestimmt werden kann. Legt man nämlich der Berechnung einen anderen als den hier verwendeten Wert von 2 kcal/Mol zugrunde, dann stimmen Messung und Berechnung schon dann nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen überein, wenn der Wert für ΔE kleiner als 1.9 kcal/Mol oder größer als 2.1 kcal/Mol ist.

Insgesamt läßt sich aufgrund des Vergleichs der gemessenen mit den berechneten Differenzen der Inneren Energien sagen: Die Energieelastizität des Polystyrols wird zumindest ab 124°C nahezu ausschließlich von der gauche-trans-Umlage-

rung bestimmt, wobei die Differenz zwischen den Energieniveaus der trans- und der gauche-Konfiguration 2.0 ± 0.1 kcal/Mol beträgt. Bei tieferen Temperaturen tritt hierzu ein Anteil an Festkörperelastizität, der - wie Messungen von F.H. Müller und Weimann [9] an Polyacrylat gezeigt haben - mit Annäherung an die Glastemperatur immer größer wird.

4.7 Verhältnis von energieelastischer Wärme zu energieelastischer Arbeit

Wir haben bisher die im Abschn. 4.4 hergeleiteten Gln. (4-36) und (4-38) nur benutzt, um die reversible Gesamtkraft sowie die reversible spezifische Gesamtarbeit zu berechnen. Es sollte aber auch möglich sein, mit Hilfe dieser Gleichungen die entsprechenden Größen für den ideal-kautschukelastischen Mechanismus zu berechnen, zumal wir ja den entsprechenden Modul kennen. Wie F.H. Müller und Weimann [9] gezeigt haben, können mit Hilfe der Gl. (4-38) Dehnungsmessungen von Treloar [28] an chemisch vernetztem Naturkautschuk zumindest bis zum Dehnungsgrad $\gamma = 2.5$ gut beschrieben werden. Dabei weichen in diesem Dehnungsbereich die so berechneten Werte von den Meßwerten weniger ab als diejenigen, die mit Hilfe der bekannten, von Kuhn und Grün [29] gegebenen Theorie berechnet wurden.

Die dem ideal-kautschukelastischen Mechanismus entsprechende reversible Dehnungsarbeit ist identisch mit der im Abschn. 2.3 erwähnten entropieelastischen Arbeit A_s. Nach Gl. (2-24) läßt sich aus der reversiblen Gesamtarbeit A_{rev} und der entropieelastischen Arbeit A_s auch die reversible energieelastische Arbeit A_e berechnen. Für die auf die

Masseneinheit bezogenen spezifischen Größen gilt analog zu Gl. (2-24):

$$\frac{A_{rev}}{m} = \frac{A_s}{m} + \frac{A_e}{m} \tag{4-58}$$

Die Differenz der Inneren Energien einer verstreckten und einer unverstreckten Probe ergibt sich nach Gl. (2-28) aus der energieelastischen Arbeit und der energieelastischen Wärme. Analog zu Gl. (2-28) gilt für die spezifischen Größen:

$$\frac{U''}{m} - \frac{U'}{m} = \frac{\Delta U}{m} = \frac{A_e}{m} + \frac{Q_e}{m} \tag{4-59}$$

Dabei ist U' die Innere Energie der unverstreckten, U'' die der verstreckten Probe, A_e die beim Dehnen an der Probe geleistete energieelastische Arbeit und Q_e die während des Dehnungsvorganges von der Probe aufgenommene energieelastische Wärme. Wird beim Dehnen von der Probe Arbeit geleistet oder Wärme abgegeben, dann nehmen A_e bzw. Q_e negative Werte an.

Mit Hilfe der Gln. (4-38), (4-58) und (4-59) können wir die energieelastische Arbeit und die energieelastische Wärme für jeden Verstreckgrad berechnen. Damit ist es auch möglich, das Verhältnis der beiden Größen

$$a_e = \frac{Q_e}{A_e} \tag{4-60}$$

anzugeben. Wir wollen a_e als das energieelastische Verhältnis bezeichnen. Im vorliegenden Fall ergibt sich hierfür aus den Gln. (4-59) und (4-60):

$$a_e = \frac{\Delta U - A_e}{A_e} = \frac{\Delta U}{A_e} - 1 \tag{4-61}$$

Das energieelastische Verhältnis ist für verschiedene Substanzen von mehreren Autoren untersucht worden. So haben E n g e l t e r und F.H. M ü l l e r [18] entsprechende Messungen an kaltverstrecktem Polystyrol und an mehreren Stahlsorten, M o r b i t z e r, H e n t z e und B o n a r t [30] solche an Polyäthylenterephthalat, das unter den verschiedensten Bedingungen kaltverstreckt wurde, durchgeführt, während von F.H. M ü l l e r und W e i m a n n [9] eine Abschätzung des energieelastischen Verhältnisses von Polyacrylat angegeben wird. Übereinstimmend finden die genannten Autoren, daß a_e bei den betrachteten Dehnungsgraden stets wesentlich größer als Eins und näherungsweise proportional zu $1/\gamma$ ist. In allen Fällen sind jedoch nur solche Substanzen untersucht worden, deren Dehnungsverhalten im jeweils betrachteten Temperaturgebiet nahezu ausschließlich vom Mechanismus der Festkörperelastizität bestimmt wird. Es erhebt sich daher die Frage, welche Werte das energieelastische Verhältnis solcher Proben annimmt, deren Energieelastizität im wesentlichen durch die gauche-trans-Umlagerung verursacht wird, bzw. ob beim Dehnen dieser Proben überhaupt ein Betrag von energieelastischer Wärme aufgenommen oder abgegeben wird.

Die Energieelastizität unserer bei 124° und 130° verstreckten Proben beruht nun, wie schon erwähnt, nahezu ausschließlich auf der gauche-trans-Umlagerung. Wir haben darum als Beispiel für die bei 124° in 20 sec verstreckten Proben die entropieelastische Arbeit, die energieelastische Arbeit und das energieelastische Verhältnis berechnet. Was das Letztere betrifft, so ist zu berücksichtigen, daß die Innere Energie der Proben beim Dehnen abnimmt und daß dabei aus der Probe energieelastische Arbeit gewonnen wird. Das bedeutet, daß in den Gln. (4-59) und (4-61) ΔU und A_e jeweils negativ sind.

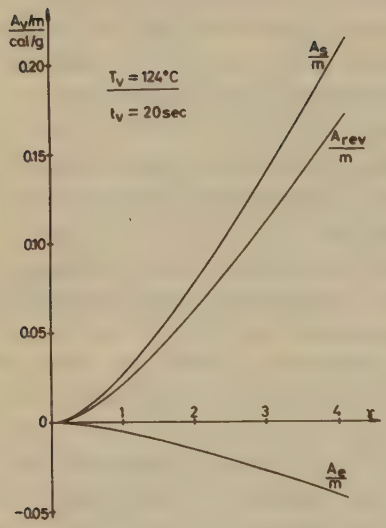

Abb. 27

Berechnete spezifische Verstreckarbeiten in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für die Verstrecktemperatur 124°C und die Verstreckzeit 20 sec. A_{rev}/m = reversibel gespeicherte Verstreckarbeit (berechnet nach Gl. (4-38)); A_s/m = entropieelastische Arbeit (berechnet nach Gl. (4-38)); A_e/m = energieelastische Arbeit (berechnet nach Gl. (4-58)).

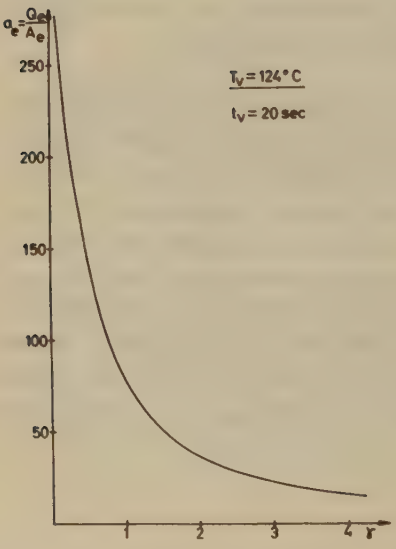

Abb. 28

Energieelastisches Verhältnis (berechnet nach Gl. (4-61)) der bei 124°C in 20 sec verstreckten Proben in Abhängigkeit vom Verstreckgrad.

Die berechneten Größen zeigen die Abb. 27 und 28. In Abb. 27 sind die reversible Gesamtarbeit, die entropieelastische und die energieelastische Arbeit, jeweils bezogen auf die Masseneinheit, aufgetragen gegen den Verstreckgrad. In der Abb. 28 ist das energieelastische Verhältnis a_e in Abhängigkeit vom Verstreckgrad dargestellt. Man sieht zunächst, daß dieses Verhältnis im ganzen betrachteten Dehnungsbereich wesentlich größer als Eins ist. Es wird also offensichtlich beim Dehnen der hier betrachteten Proben nicht nur energieelastische Arbeit, sondern gleichzeitig auch noch ein wesentlich größerer Betrag an energieelastischer Wärme gewonnen, so daß die infolge der gauche-trans-Umlagerung freiwerdende Energie von der Probe zum größten Teil in Form von Wärme abgegeben wird. Weiterhin zeigt sich, daß das energieelastische Verhältnis näherungsweise proportional zu $1/\gamma$ ist. Ein genau analoges Verhalten war aber, wie schon erwähnt, auch bei den überwiegend festkörperelastischen Proben festgestellt worden. Auch dort ist das energieelastische Verhältnis groß gegen Eins und ungefähr proportional zu $1/\gamma$. Das bedeutet aber, daß sowohl der Mechanismus der Festkörperelastizität als auch der der gauche-trans-Umlagerung den gleichen Gesetzen unterliegen müssen.

4.8 Enthalpie und Glastemperatur

Wir wollen abschließend noch prüfen, ob die Differenz zwischen den Enthalpien einer Polystyrol-Probe im verstreckten und im gelösten Zustand nicht nur kalorimetrisch, sondern auch durch die Messung der Glastemperatur der betreffenden Probe bestimmt werden kann. Mit Hilfe der in den Abschn. 3.5 und 3.6 angegebenen Meßwerte können wir den Verlauf der Enthalpie der getemperten, langsam abgekühlten

Probe in Abhängigkeit von der Temperatur analog zu der schematischen Darstellung in der Abb. 1 explizit angeben. Hierzu müssen wir allerdings noch die Steigung der Geraden GJ in der Abb. 1, die den Zustand der Schmelze bzw. den gelösten Zustand repräsentiert, kennen. Entsprechend der Beziehung

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (4\text{-}62)$$

ist sie gegeben durch die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, c_p, die das Polystyrol oberhalb der Glastemperatur besitzt. Nun ist aber die spezifische Wärmekapazität weder im Bereich oberhalb der Glastemperatur noch unterhalb davon konstant, sondern eine Funktion der jeweiligen Temperatur. Da sie jedoch nur schwach mit der Temperatur ansteigt, wollen wir sie im betrachteten Temperaturbereich näherungsweise als konstant ansehen.

H e l l w e g e und Mitarbeiter [31] haben sehr genaue Absolutbestimmungen der spezifischen Wärmekapazität an einem Polystyrol, dessen Molekulargewicht etwa dem der von uns untersuchten Substanz entspricht, durchgeführt. Extrapoliert man die von den genannten Autoren für das Temperaturintervall von 125° bis 145°C angegebenen Werte linear zu niedrigeren Temperaturen, so erhält man die spezifische Wärmekapazität des Polystyrols im gelösten Zustand. Für den hier interessierenden Temperaturbereich von 25° bis 125°C ergibt sich daraus als Mittelwert: $c_P = 0.442 \frac{cal}{g \cdot grd}$, wobei die Abweichung dieses Mittelwertes von den wahren c_p-Werten im ganzen betrachteten Temperaturbereich kleiner als 4% ist. Die Annahme, daß die Abhängigkeit der Enthalpie des Gleichgewichtszustandes von der Temperatur durch eine Gerade beschrieben werden kann, enthält also nur einen geringen Fehler. Demnach können wir offenbar auch den Enthalpieverlauf einer ver-

streckten (und ebenso einer unverstreckten) Probe im Temperaturgebiet unterhalb der Glastemperatur ebenfalls näherungsweise durch eine Gerade wiedergeben.

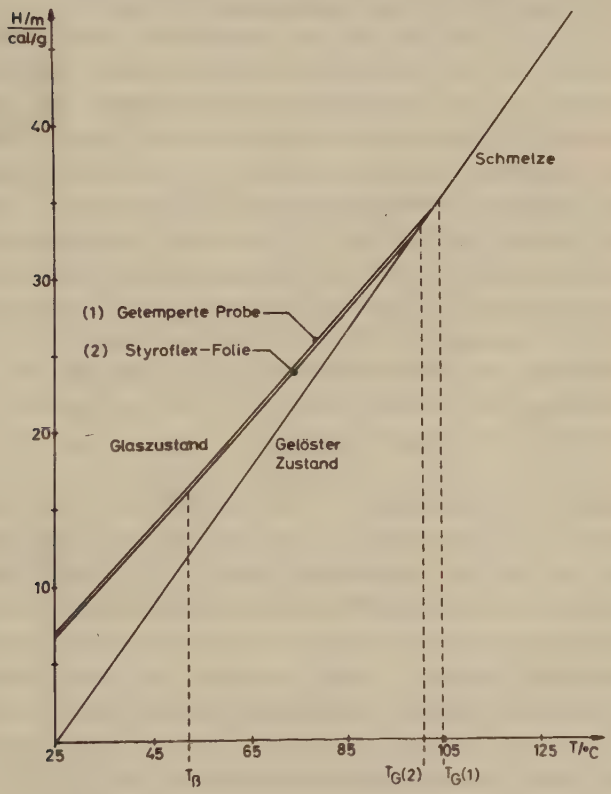

Abb. 29 Aus Meßdaten berechnete spezifische Enthalpien der getemperten, langsam abgekühlten Probe, der Styroflexfolie und des Polystyrols im gelösten Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur. Näheres siehe Text.

Die Abb. 29 zeigt den Verlauf der Enthalpie für unser Polystyrol im Gleichgewichtszustand (Schmelze und Lösung), für die getemperte, langsam abgekühlte Probe und für die Styroflexfolie in Abhängigkeit von der Temperatur. Wir haben die Enthalpie, die ja nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist, so normiert, daß die Enthalpie des Gleichgewichtszustandes bei 25°C gleich Null ist. Die Kurve für die getemperte Probe wurde konstruiert aus den Meßwerten der Lösungswärme bei 25° und 45°C und dem experimentell bestimmten Wert der Glastemperatur. Außerdem wurde berücksichtigt, daß die Enthalpie-Temperatur-Kurve ebenso wie die Volumen-Temperatur-Kurve bei der β-Temperatur einen leichten Knick zeigen muß. Dieser Knick ist hier jedoch nur sehr schwach ausgeprägt. Die Kurve für die Styroflexfolie muß zu der für die getemperte Probe parallel verlaufen. Die Messungen hatten ja ergeben, daß die Differenz zwischen der Lösungswärme der getemperten Probe und der Styroflexfolie unabhängig von der Temperatur ist und daß beide Proben die gleiche β-Temperatur haben.

Unter der Voraussetzung, daß die Differenz der Lösungswärmen zweier verschieden vorbehandelter Proben unabhängig ist von der Temperatur, können wir in gleicher Weise auch die Enthalpie der verstreckten Proben und der zugehörigen unverstreckten Vergleichsproben als Funktion der Temperatur angeben, sofern wir nur die Lösungswärme der betreffenden Probe bei einer einzigen Temperatur kennen. Im Diagramm der Abb. 29 ergibt dann der Schnittpunkt der jeweiligen Enthalpie-Temperatur-Kurve mit der Gleichgewichtsgeraden die Glastemperatur dieser Probe.

Man sollte nun erwarten, daß die in dieser Weise über die Lösungswärme ermittelte "kalorimetrische" Glastempe-

ratur identisch ist mit der - nach dem im Abschn. 3.6 beschriebenen Verfahren bestimmten - "dilatometrischen" Glastemperatur. In der Tab. 8 sind die Glastemperaturen T_G^D, die für einige bei 112°C in 20 sec auf verschiedene Verstreckgrade verstreckte Proben und für die Styroflexfolie dilatometrisch gemessen wurden, zusammen mit den entsprechenden kalorimetrischen Werten T_G^K aufgeführt.

Tabelle 8

$\frac{T_v}{°C}$	$\frac{t_v}{sec}$	δ	$\frac{T_G^D}{°C}$	$\frac{T_G^K}{°C}$	$\frac{(T_G^K)_{korr}}{°C}$	$\frac{(T_G^K)_{korr} - T_G^D}{°C}$
112	20	0.0	104.5	109.7	104.5	0.0
112	20	1.1	98.6	102.7	97.5	1.1
112	20	1.95	97.2	100.9	95.7	1.5
112	20	2.95	96.4	99.8	94.6	1.8
112	20	4.1	95.6	99.1	93.9	1.7
Styroflex-Folie			96.2	100.8	-	-

Wie man sieht, stimmen die beiden Glastemperaturen bei keiner der hier betrachteten Proben überein. Nun ist allerdings zu berücksichtigen, daß alle Proben (mit Ausnahme der Styroflexfolie) von 112°C, also von einer Temperatur oberhalb der wahren Glastemperatur, abgeschreckt worden sind. Dadurch wurde offenbar in ihnen jeweils eine höhere Enthalpie eingefroren, als wenn sie langsam abgekühlt worden wären. Die hierdurch bewirkte scheinbare Erhöhung der Glastemperatur muß gerade gleich der Differenz zwischen der ka-

lorimetrischen und der dilatometrischen Glastemperatur der unverstreckten Vergleichsprobe sein. Um diesen Betrag sind also die Werte der kalorimetrischen Glastemperatur zu vermindern. Die so korrigierten T_G^K-Werte sind in der vierten Spalte der Tab. 8 aufgeführt, während die letzte Spalte dieser Tabelle die Differenz zwischen den so korrigierten und den entsprechenden Werten der dilatometrischen Glastemperatur enthält. Es zeigt sich jedoch, daß sich für die verstreckten Proben auch nach Anwendung der Korrektur keine Übereinstimmung der beiden Glastemperaturen ergibt und daß die Differenz zwischen beiden Werten mit wachsendem Verstreckgrad zunimmt.

Der Grund hierfür dürfte der folgende sein: In der Darstellung der Abb. 1 wird der Zustand einer verstreckten Probe immer durch einen außerhalb der Zeichenebene gelegenen Punkt repräsentiert, also auch dann, wenn sich die Probe bei der Glastemperatur befindet. Die Zustandspunkte all derjenigen Proben, die bei gleicher Temperatur in gleicher Verstreckzeit auf verschiedene Verstreckgrade - wobei auch der Verstreckgrad $\gamma = 0$ eingeschlossen ist - gedehnt wurden und sich an der Glastemperatur befinden, bilden eine Raumkurve, die in der Zeichenebene in einem bestimmten Punkt der Gleichgewichtsgeraden GJ beginnt. Wählt man einen anderen Satz von Verstreckbedingungen, so erhält man eine andere Raumkurve. Die Gesamtheit aller Raumkurven für jeweils konstante Verstreckbedingungen bildet eine nicht in der Zeichenebene liegende Fläche F_G. Die Schnittlinie dieser Fläche mit der Zeichenebene stellt die Gleichgewichtsgerade GJ dar. Die dilatometrische Glastemperatur einer Probe ist nun die Temperaturkoordinate desjenigen Zustandspunktes, der der entsprechenden Probe entspricht, wenn sie sich genau am Übergang vom Glas zur Schmelze befindet; sie ist also die "wahre" Glastemperatur.

Demgegenüber ist die kalorimetrische Glastemperatur gegeben durch die Temperaturkoordinate des Schnittpunktes der in die Zeichenebene projizierten Enthalpie-Temperatur-Kurve dieser Probe mit der Gleichgewichtsgeraden GJ. Nur dann, wenn die Fläche F_G eine Ebene ist und senkrecht auf der Zeichenebene steht, fallen beide Werte zusammen. Aus der Tatsache, daß bei unseren Proben dilatometrische und kalorimetrische Glastemperatur nicht übereinstimmen, müssen wir demnach folgern, daß beim Polystyrol die Fläche F_G zumindest eine der beiden genannten Bedingungen nicht erfüllt.

Es ergibt sich also, daß im Falle des Polystyrols die Lösungswärme verstreckter Proben nicht über die im Abschnitt 3.6 beschriebene dilatometrische Messung der Glastemperatur bestimmt werden kann. Demzufolge wäre es auch nicht möglich gewesen, die Differenz der Inneren Energien zweier verschieden vorbehandelter Polystyrolproben mit Hilfe eines experimentell relativ einfachen dilatometrischen Verfahrens zu ermitteln. Es erwies sich vielmehr als unbedingt notwendig, für die Untersuchung der Energieelastizität des Polystyrols den in apparativer Hinsicht erheblich aufwendigeren Weg der Lösungswärmemessung zu beschreiten.

5 Zusammenfassung

Es wurde das Verhalten der Inneren Energie von amorphem, chemisch unvernetztem Polystyrol beim uniaxialen Dehnen oberhalb der Glastemperatur untersucht. Isotrope Proben dieser Substanz, deren Moleküle ein physikalisches Netzwerk bilden, wurden unter definierten Bedingungen (konstante Verstrecktemperatur und Verstreckzeit) auf Dehnungsgrade zwischen 0.2 und 4.0 verstreckt. Die während des Verstreckvorganges aufgewendete Arbeit wurde gemessen. Bei Raumtemperatur wurde sodann die Lösungswärme der verstreckten Proben in Toluol bestimmt. Die Differenz zwischen der Lösungswärme einer verstreckten Probe und der einer unverstreckten Vergleichsprobe ist in vorliegendem Fall gleich der Differenz der Inneren Energien beider Proben.

Das Dehnungsverhalten des Polystyrols wird oberhalb der Glastemperatur im wesentlichen von drei sich überlagernden molekularen Mechanismen bestimmt: Ideale Kautschukelastizität, Festkörperelastizität und gauche-trans-Umlagerung. Nur die beiden letztgenannten Mechanismen liefern Beiträge zur Änderung der Inneren Energie. Da beim Polystyrol die gestreckte trans-Konfiguration energetisch bevorzugt ist, bewirkt die gauche-trans-Umlagerung beim Dehnen eine Verminderung der Inneren Energie, während infolge der Festkörperelastizität die Innere Energie beim Dehnen zunimmt.

Jedem der drei Mechanismen kann formal ein partieller Elastizitätsmodul zugeordnet werden; der makroskopische Gesamtmodul stellt dann die Summe der partiellen Moduln dar. Die Zeitabhängigkeit des aus Messungen der Doppelbrechung ermittelten ideal-kautschukelastischen Moduls

und diejenige des Gesamtmoduls konnten jeweils durch einen einfachen Ansatz mit zwei Parametern beschrieben werden. Unter Verwendung dieses Ansatzes für den Gesamtmodul war es möglich, über das Hooke'sche Gesetz die Abhängigkeit der Verstreckarbeit und der Verstreckkraft vom Dehnungsgrad für jede Probe auch rechnerisch zu erfassen. Mit Hilfe einer von V o l k e n s t e i n angegebenen Beziehung wurde dann aus der reversiblen Verstreckkraft die der gauche-trans-Umlagerung entsprechende Änderung der Inneren Energie berechnet.

Der Vergleich der berechneten gauche-trans-Energieänderung mit der kalorimetrisch gemessenen Gesamtdifferenz der Inneren Energien zeigt, daß zumindest ab 124°C das energieelastische Verhalten des Polystyrols nahezu ausschließlich von der gauche-trans-Umlagerung bestimmt wird, wobei sich für die Differenz der Energieniveaus von gauche und trans 2.0 ± 0.1 kcal/Mol ergibt. Bei tieferen Temperaturen tritt hierzu ein Anteil an Festkörperelastizität, der mit Annäherung an die Glastemperatur immer größer wird.

Für eine bei 124°C verstreckte Probenserie wurde das energieelastische Verhältnis, d.h. das Verhältnis von energieelastischer Wärme zu energieelastischer Arbeit, in Abhängigkeit vom Verstreckgrad berechnet. Wie bei überwiegend festkörperelastischen Proben, ist auch hier, wo die Energieelastizität nahezu ausschließlich auf der gauche-trans-Umlagerung beruht, das energieelastische Verhältnis groß gegen Eins und umgekehrt proportional zum Verstreckgrad. Beide energieelastischen Mechanismen unterliegen demnach den gleichen Gesetzen.

Ein abschließender Vergleich von kalorimetrischen Meßwerten der Lösungswärme verstreckter Proben mit den entsprechenden Werten, die aus Messungen der Glastemperatur berechnet worden waren, ergab keine Übereinstimmung. Es ist also im allgemeinen nicht möglich, die beim Dehnen auftretende Änderung der Inneren Energie aus der damit verbundenen Verschiebung der Glastemperatur zu berechnen.

6 Literaturverzeichnis

1) Kilian, H.G. Müller, F.H. Weimann, N. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere, demnächst

2) Müller, F.H. — Kolloid-Z. 123, 66 (1951)

3) Müller, F.H. — Physik. Bl. 9, 154 u. 199 (1953)

4) Hellmuth, W. Kilian, H.G. Müller, F.H. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere 218, 10 (1967)

5) Stölting, J. — Diplomarbeit, Marburg 1964

6) Jenckel, E. Gorke, K. — Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60, 573 (1956)

7) Rehage, G. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere 196, 97 (1964)

8) Schulz, G.V. v. Günner, K. Gerrens, H. — Z. phys. Chem. NF., 4, 192 (1955)

9) Weimann, N. — Dissertation, Marburg 1968

10) Müller, F.H. — Kolloid-Z. 95, 138 u. 306 (1941)

11) Müller, F.H. Engelter, Ad. — S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 83/84, 487 (1962)

12) Rehage, G. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere 194, 16 (1964)

13) Müller, F.H. Engelter, C. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere 186, 36 (1962)

14) Martin, H. Müller, F.H. — Makromolekulare Chem. 75, 75 (1964)

15) Wunderlich, B. Bodily, D.M. — J. appl. Physics 35, 103 (1964)

16) Goldbach, G. — Dissertation, Aachen 1966

17) Kuhn, W. Grün, F. — Kolloid-Z. 101, 248 (1942)

18) Engelter, Ad. — Dissertation, Marburg 1957

Engelter, Ad.
Müller, F.H. — Kolloid-Z. 157, 89 (1958)

19) Cifferri, A.
Hoeve, C.A.J.
Flory, P.J. — J. Amer. Chem. Soc. 83, 1015 (1961)

20) Tobolsky, A.V.
Carlson, D.W.
Indictor, N. — J. Pol. Sci. 54, 175 (1961)

21) Adam, G. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere 180, 11 (1961)

22) Joshi, R.M.
Zwolinski, B.J.
O'Reilly, J.M.
Karasz, F.E. — J. Pol. Sci. Part. A 2 5, 705 (1967)

23) Kuhn, W. — Makromolekulare Chem. 6, 224 (1951)

24) Gröbner, W.
Hofreiter, N. — Integraltafel, Springer-Verlag Wien und Innsbruck 1957

25) Volkenstein, M.V. — Configurational Statistics of Polymeric Chains; High Polymers Vol. XVII, Interscience Publishers, New York und London 1963

26) Treloar, L.R.G. — The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford 1958

27) Volkenstein, M.V. — a.a.O., p. 502

28) Treloar, L.R.G. — Trans. Faraday Soc. 40, 59 (1944); zitiert nach 26)

29) Kuhn, W.
Grün, F. — J. Pol. Sci. 1, 183 (1946)

30) Morbitzer, L.
Hentze, G.
Bonart, R. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere 216/217, 137 (1967)

31) Hellwege, K.H.
Knappe, W.
Wetzel, W. — Kolloid-Z. u. Z. Polymere 180, 126 (1962)

Lebenslauf

Am 15.3.36 wurde ich in Bochum als Sohn des Geschäftsführers an der Industrie- und Handelskammer Dr.rer.pol. Erich Stölting und seiner Ehefrau Ruth, geb. Jung, geboren. Von September 1942 bis Juni 1946 besuchte ich die Volksschule in Bochum, Bad Schwalbach und Herbede/Ruhr, von Juni 1946 bis Ostern 1950 das Städtische Gymnasium Witten und anschließend das Staatliche Gymnasium Bochum. Dort legte ich am 4.3.1955 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1955 begann ich an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster das Studium der Mathematik und Physik mit dem Ziel, Lehrer an einer höheren Schule zu werden. Vom Sommersemester 1956 ab setzte ich mein Studium an der Philipps-Universität in Marburg fort. Zum Sommersemester 1957 entschied ich mich dann für die Physik als alleiniges Studienfach. Nachdem ich am 7.5.1960 die Diplom-Vorprüfung für Physiker abgelegt hatte, fertigte ich von 1961 bis 1964 im Institut für Polymere der Philipps-Universität unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.H. Müller eine Diplomarbeit an über das Thema "Weiterentwicklung eines Lösungskalorimeters im Hinblick auf die Erfassung geringer Enthalpiedifferenzen". Am 29.7.1964 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung. Anschließend begann ich, ebenfalls unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.H. Müller, mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation.